

N° D'ORDRE:

604

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Nicolas FISCHER

1959

1^{re} THÈSE. — "Préparation et polymérisation de
quelques α dialcoyl β propiolactones".

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Mai 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER *Président.*

NORMANT
MAGAT } *Examineurs.*

N° D'ORDRE:

604

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Nicolas FISCHER

1^{re} THÈSE. — "Préparation et polymérisation de
quelques α dialcoyl β propiolactones".

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Mai 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER *Président.*

NORMANT

MAGAT

} *Examineurs.*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	NORMANT	T Chimie organique.
FOCH	T Mécan. physique et expérimentale.	BENARD	T Chimie minérale.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées.	DUGUE	T Statistiques mathématiques.
PERES	T Mécan. des Fluides et applications.	GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.).
M. CURIE	T Physique (S.P.C.N.).	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appliquée.	ULRICH	T Physiologie végétale.
J. BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique.	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée.
PLANTEFOL	T Botanique.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	CHADEFAUD	T Botanique.
PREVOST	T Chimie organique.	DESTRIAU	T Physique (M.P.C.).
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	Mlle LE BRETON	T Physiologie générale.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	SALEM	T Mathématiques générales.
WYART	T Minéralogie.	LELONG	T Mathématiques générales.
TEISSIER	T Zoologie.	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
MANGENOT	T Biologie végétale.	EHRESMANN	T Topologie algébrique.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
MONNIER	T Physiologie générale.	GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique.
PIVETEAU	T Paléontologie.	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.).
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	PISOT	T Calcul des probabilités.
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	ROCH E.	T Géologie.
LAFFITTE	T Chimie générale.	SCHATZMANN	T Astrophysique.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
COULOMB	T Physique du Globe.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.).	LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
CHRETIEN	T Chimie minérale.	RIZET	T Génétique.
P. DRACH	T Zoologie.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).	Mme TONNELAT	T Théories physiques.
EPHRUSSI	T Génétique.	DINMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	SOUCHAY	T Chimie générale.
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.).	AIGRAIN	T Electrotechnique.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	BRUSSET	T Chimie minérale.
LUCAS	T Recherches physiques.	M. LEVY	T Physique théorique.
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	Mme CHAIX	T Chimie biologique.
ARNULF	T Optique appliquée.	Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (P.C.B.).
M. MORAND	T Enseignement de Physique.	PIAUX	T Chimie (P.C.B.).
Mlle LE BRETON	T Evolution des êtres organisés.	BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides.
SOLEILLET	T Physique.	LEDERER	T Chimie des substances organ. naturelles.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	Mme DUBREIL	T Mathématiques.
DANJON	T Astronomie.	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.).
LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
JANET	T Mécanique analytique et Mécan. céleste.	COTTE	T Physique (M.P.C.).
PETIT	T Biologie maritime.	DUBOIS J.-E.	T Chimie (S.P.C.N.).
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
GALLIEN	T Embryologie.	LE ROLLAND	T Mécanique des fluides.
EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.).	MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.).	OLMER	T Energétique générale.
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique.	ROUAULT	T Physique générale.
THELLIER	T Physique du Globe.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
L'HERITIER	T Génétique.	BARCHEWITZ	T Chimie physique.
GRIVET	T Radioélectricité.	BROSSEL	T Physique atomique.
PONCIN	T Mécanique générale.	BUSER	T Biologie animale (P.C.B.).
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.	CAMUS	T Biologie végétale (P.C.B.).
QUELET	T Chimie organique.	CASTAING	T Physique générale.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	MOYSE	T Physiologie végétale.
CUVILLIER	T Géologie structurale et Géol. appliquée.	NOIROT	T Evolution des êtres organisés.
JUNG	T Pétrographie.	PANNETIER	T Chimie (S.P.C.N.).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.).
WIEMANN	T Chimie organique et structurale.	PULLMANN	T Chimie théorique.
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste.	TEILLAC	T Physique nucléaire et Radioactivité.
VASSY	T Physique de l'Atmosphère.	TONNELAT	T Biologie physico-chimique.
DESTOUCHES	T Théories physiques.	VILLE	T Econométrie.
M. PRUVOST	T Géologie.	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.).
AMIEL	T Chimie générale (P.C.B.).	DODE	T Chimie.
HOCART	T Minéralogie.	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.).
J.-P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).	GUINOCHET	T Biologie végétale (Orsay).
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
MAY	T Biologie animale (P.C.B.).	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.).
CHOQUET	T Calcul différentiel et intégral.	CHEVALLEY	T Géométrie algèbre et théorie des groupes.
FELDMANN	T Biologie (P.C.B.).	ARNOULT	T Physique (Orsay).
GUINIER	T Physique des solides.	CHAPELLE	T Physique (P.C.B.).
JOST	T Physiologie comparée.	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
FORTET	T Calcul des probabilités.	DENY	T Mathématiques (Orsay).
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
CHOUARD	T Physiologie végétale.	LUCAS G.	T Géologie.
MALAVARD	T Aviation.		
BRELOT	T Calcul différentiel.		

Secrétaire Général : C. MONIER

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Recherches de la Société Kodak-Pathé et je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur LANDUCCI, Président Directeur Général, et à Monsieur VACHER, Directeur Général de la Société, qui m'ont toujours encouragé à poursuivre ces recherches.

Je remercie également Monsieur ABRIBAT, Directeur des Laboratoires de Recherches et Monsieur CLEMENT, Directeur-Adjoint de ces Laboratoires, pour le vif intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

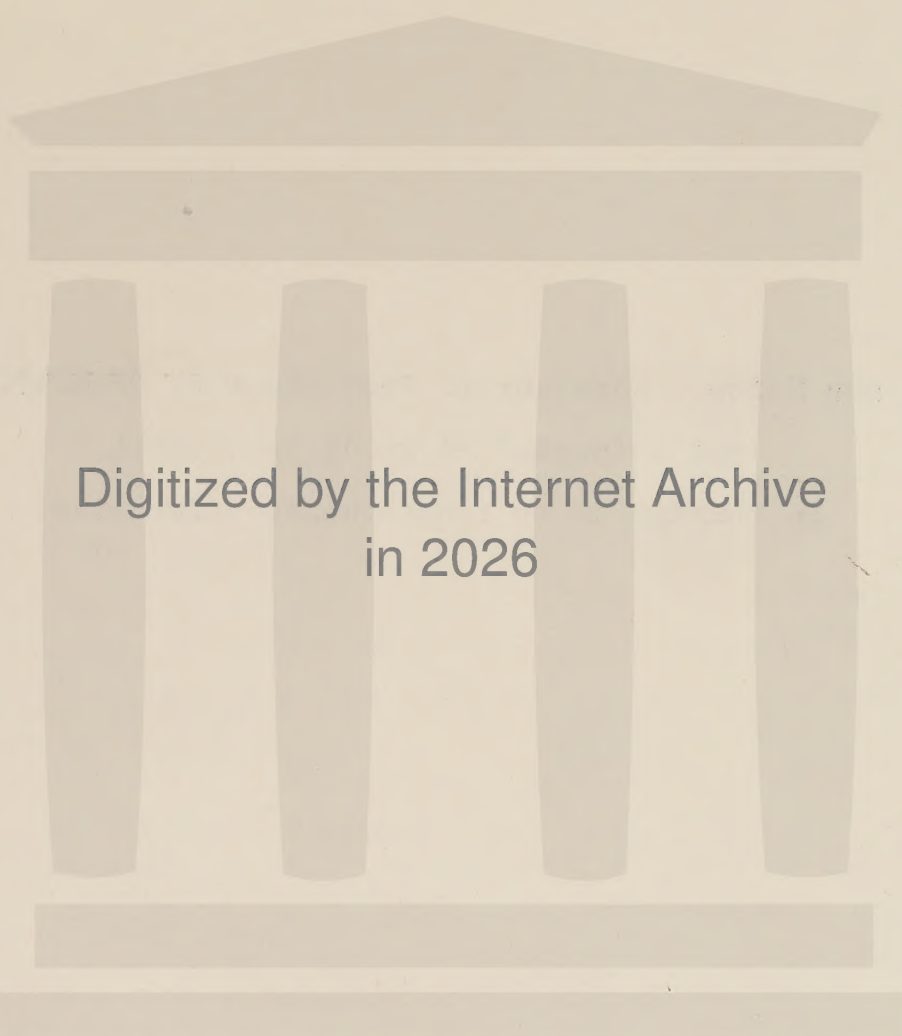
Je tiens à manifester toute ma reconnaissance à Monsieur THIEBAUT, Chef des Laboratoires de Recherches sur les Polymères, et Monsieur ETIENNE, Ingénieur de ces Laboratoires, qui ont suivi ce travail avec bienveillance et dont les suggestions m'ont toujours été profitables.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur COSTE et Monsieur MILOCHE, Ingénieurs des Laboratoires de Recherches sur les Polymères, dont la collaboration a permis la réalisation d'une partie de ce travail.

A mon Maître, Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER,

qui a inspiré et guidé ce travail.

En hommage de ma respectueuse admiration.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0035

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PARTIE I - PREPARATION DES BETA LACTONES</u>	
A - <u>Généralités</u>	
. Historique	5
. Nomenclature	6
. Schémas de formation	7
B - <u>Préparation des β lactones à partir des cétones</u>	
1. Préparation des cétones	10
2. Passage des cétones aux lactones	11
C - <u>Préparation des β lactones à partir des acides β halogénés</u>	
1. Préparation des intermédiaires	17
a) Aldéhydes ramifiés en alpha	17
b) 2.2 dialcoyls 1.3 propane diols	18
c) Acides β bromés	19
2. Préparation des β lactones	30
3. Mécanisme et cinétique de formation des β lactones	35
<u>PARTIE II - POLYMERISATION DES BETA LACTONES</u>	
A - <u>Généralités</u>	49
B - <u>Polymérisation de la pivalolactone en présence de catalyseurs acides</u>	51
C - <u>Polymérisation des lactones en présence de catalyseurs basiques</u>	53
1. Mécanisme de polymérisation de la pivalolactone	53
a) Etude théorique de la polyaddition	56
-) Diffusion	57
-) Vitesse de réaction	59
-) Distribution des masses moléculaires	66

	Pages
b) Résultats expérimentaux	
α) Monomères autres que les β propiolactones	70
β) Polymérisation de la pivalo- lactone	70
. Trouves du mécanisme	71
. Détermination des constantes de polymérisation	74
2. Techniques de polymérisation des α et dialcoyls β propiolactones	84
3. Caractéristiques des polymères obtenus	87
a) Stabilité des homopolyesters dérivés de propiolactones	88
b) Fusion des homopolyesters dérivés de propiolactones	91
c) Solubilité	92
<u>CONCLUSION</u>	95
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	96

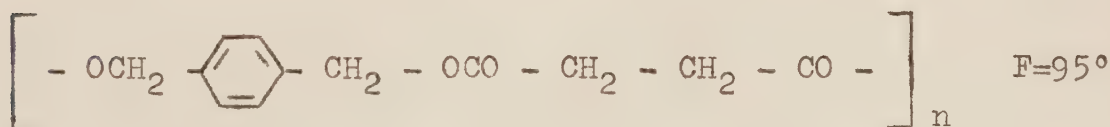
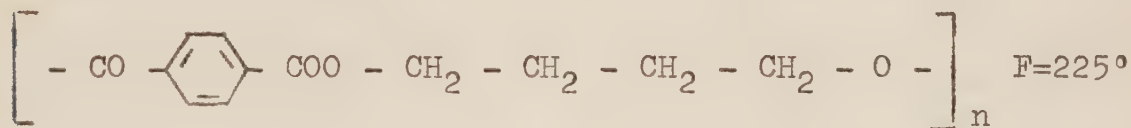
X

X X

INTRODUCTION

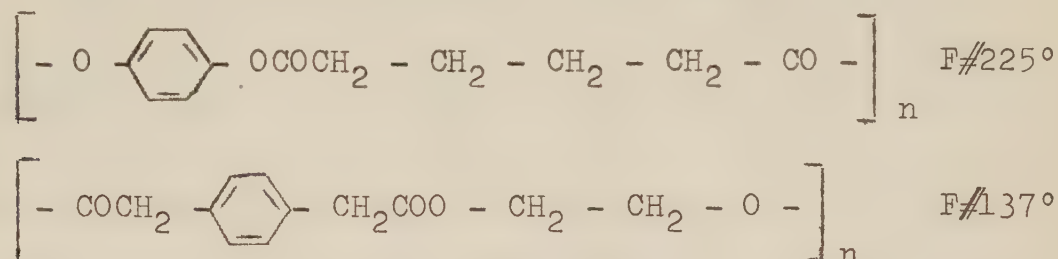
On a longtemps admis qu'un polyester linéaire devait comporter dans son motif monomère un ou plusieurs cycles benzéniques substitués de préférence en para pour que sa température de transition soit élevée. Cette opinion découlait d'une part des travaux de CAROTHERS qui avait décrit entre 1929 et 1936 de nombreux polyesters aliphatiques linéaires à température de ramollissement peu élevée, et d'autre part de la découverte, en 1939, par WINGFIELD et DICKSON, des propriétés exceptionnelles du polytéréphtalate d'éthylène glycol. Depuis la dernière guerre, un grand nombre de brevets et de publications ont été consacrés à des polyesters linéaires dérivant de diacides aromatiques, ainsi qu'à des polyesters renfermant des cycles hétérogènes ou à caractère non aromatique, notamment celui du trans quinitol ou de la cyclohexanedione.

. Cependant la présence de cycles aromatiques, même substitués en para, n'entraîne pas nécessairement pour un polyester une température de fusion élevée. Ainsi, le polytéréphtalate de butane diol 1-4 fond vers 220°, mais son isomère le poly succinate de p-xylylène glycol (85) également cristallin, présente une température de fusion beaucoup plus basse.

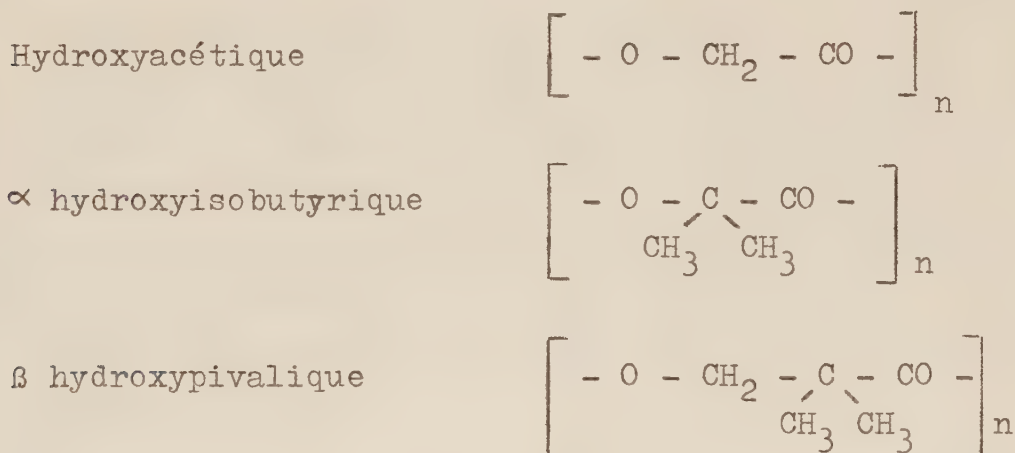


.../...

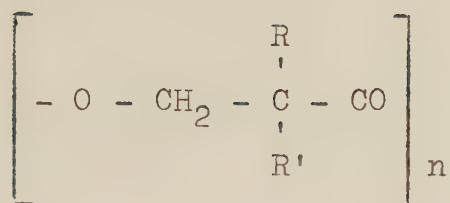
De même, la température de ramollissement du poly adipate d'hydroquinone dépasse d'environ 90° celle du poly succinate de p-xylylène glycol ou du p-benzène diacétate d'éthylène glycol qui possèdent pourtant le même nombre de chaînons entre les groupes benzéniques.



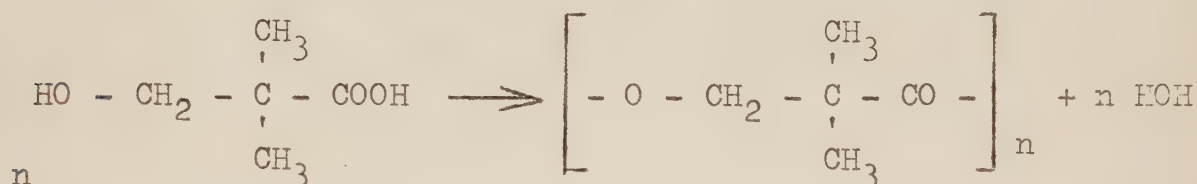
. Par contre, des brevets ou publications postérieures à 1953 signalent l'existence de polyesters linéaires purement aliphatiques fusibles au-dessus de 200° : par exemple les polymères dérivant de la condensation des acides :



Parmi ceux-ci le polyester dérivé de l'acide β hydroxypivalique ($R = R' = -\text{CH}_3$) est particulièrement remarquable à cause de sa stabilité thermique et chimique élevée. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude des polyesters de formule analogue comportant des radicaux R et R' homologues, semblables ou différents :



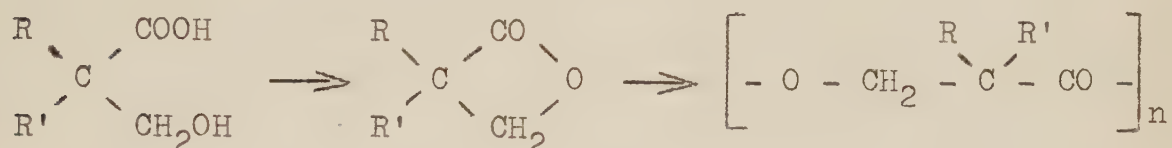
Bien que la condensation de l'acide β hydroxy-pivalique ait déjà été étudiée par BLAISE (1) en 1904, elle n'avait donné qu'un enchaînement de quelques motifs monomères. Récemment la Société du Pont de Nemours (2) serait parvenue à préparer un produit de masse moléculaire élevée en utilisant un monomère spécialement purifié et une nouvelle technique de polycondensation à l'état solide pulvérulent, avec des durées de chauffage sous pression réduite dépassant 100 heures.



La viscosité intrinsèque, ou nombre viscosimétrique limite, des polyesters ainsi obtenus, mesurée dans le solvant "Fomal" (phénol 10 parties et trichlorophénol 7 parties) atteint 0,9. Ces polymères seraient insolubles dans les solvants usuels, fortement cristallins aux rayons X et donneraient par extrusion à 230-235°, sous pression d'azote, des fibres orientables après trempe.

Malheureusement la longue durée de la polycondensation nécessaire pour obtenir des masses moléculaires élevées constitue un handicap sérieux au développement industriel de ce produit, d'autant plus qu'elle provoque toujours une coloration du polyester.

Aussi semblait-il intéressant de condenser d'abord l'acide alcool sur lui-même en une β lactone susceptible de s'ouvrir ensuite pour se polymériser



Notre travail comprendra 2 parties :

- 1 - Préparation des β lactones substituées.
- 2 - Polymérisation des β lactones.

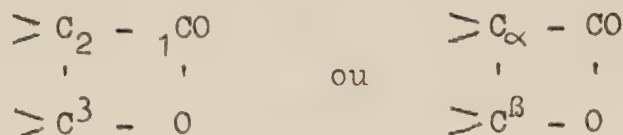
x
x x

PARTIE I

PREPARATION DES BETA LACTONES

A - GENERALITES

Les béta lactones sont des composés hétéro-cycliques à quatre chaînons comportant un atome d'oxygène directement lié à un groupe carbonyle



Les béta lactones peuvent être considérées comme résultant de l'estérification intramoléculaire des acides béta hydroxylés bien qu'à la différence des γ et δ lactones ces composés ne puissent pas être obtenus par deshydratation des acides hydroxylés correspondants; pour cette raison on ne peut les préparer que par voie indirecte.

C'est en 1883 que la première béta lactone a été isolée par A. EINHORN (3) : il s'agissait de la beta lactone de l'acide o.nitrophényl lactique obtenue par action de carbonate de sodium sur l'acide béta bromo o.nitro hydrocinnamique.



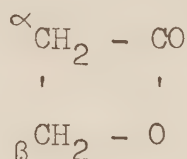
La plus simple des béta lactones : la béta propiolactone, dérivée de l'acide béta hydroxypropionique, a été obtenue en 1916 par JOHANSSON Hj. (4) par action de nitrate d'argent sur l'iodopropionate de sodium.

Un nombre important de b ta lactones sont maintenant connues. Cependant la littérature ne donne que peu de références concernant les b ta propiolactones portant en alpha deux substituants alcoyls ou aryls.

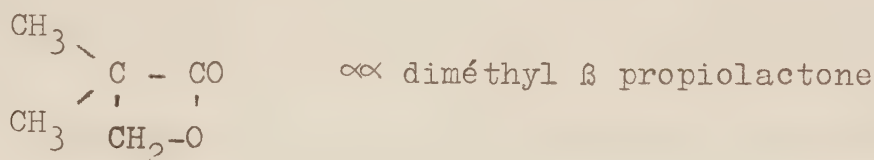
NOMENCLATURE DES   LACTONES

Conformément aux règles de nomenclature et de numérotage adopt es par l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée et le périodique "Chemical Abstracts", nous avons utilisé le mot "lactone" plutôt que "olide".

La lactone provenant de l'acide hydroxy 3 propanoïque 1 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ est appel e α propiolactone

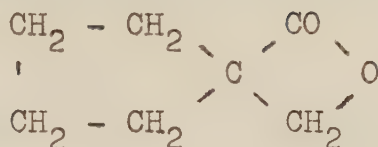


Les lactones  tudi es dérivent de cette lactone par substitution des hydrogènes par des groupes alcoyls et s'appellent par conséquent alcoyls   propiolactones



Si l'accolement d'un autre cycle est réalisé par l'intermédiaire d'un seul chaînon la terminologie adopt e est la suivante : devant le radical correspondant aux cycles dépliés, on place le mot "spiro" précédé du chiffre qui caractérise l'emplacement du carbone commun aux deux cycles, suivi entre crochets de deux chiffres qui caractérisent les deux cycles.

Ainsi le corps suivant :



s'appellera : 2 oxa 4 spiro [3-4] octanone 1.

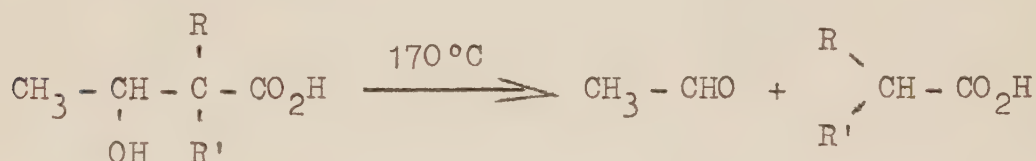
Si l'on veut préparer les β lactones par deshydratation des β hydroxy acides il se produit :

a) soit une deshydratation interne avec formation d'hydrocarbures éthyléniques (5)



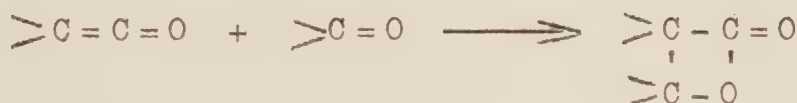
b) soit un polyester (1)(2)

c) soit une coupure entre les atomes de carbone α et β (6)(7)



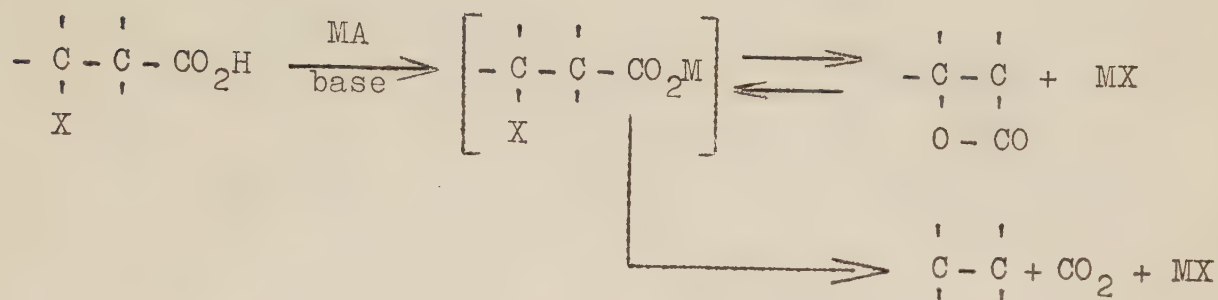
Les β lactones sont essentiellement des produits de synthèse. Il existe seulement deux méthodes générales de préparation de ces composés (8).

1 - Action de cétones sur des composés carbonylés



../..

2 - Cyclisation des sels d'acides β halogénés



../..

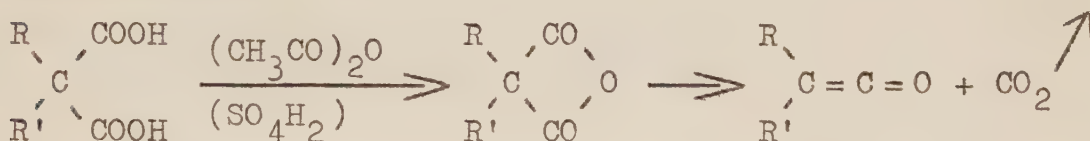
B - PREPARATION DES β LACTONES A PARTIR DES CETENES

1 - PREPARATION DES CETENES

Sauf pour le cétène ordinaire ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$) qui peut être obtenu par pyrolyse de divers composés contenant le groupe CH_3CO - il existe 4 méthodes de préparation des cétènes disubstitués.

A partir des anhydrides maloniques substitués (9)

La méthode décrite par STAUDINGER consiste à décomposer par chauffage sous vide l'anhydride malonique préparé à partir de l'acide malonique correspondant



Nous avons ainsi préparé le diméthyl cétène et le diéthyl cétène.

A partir des haloacides β halogénés

La deshalogénéation des halogénures d'acides α halogénés constitue la plus ancienne des méthodes de préparation des cétènes (10,11,12)



Les halogénures d'acides α halogénés préparés par action de brome en présence de phosphore rouge sur l'acide correspondant réagissent avec le zinc dans l'acétate d'éthyle pour donner des cétènes avec des rendements de l'ordre de 40 à 50 %.

A partir des chlorures d'acides par action d'une amine
(13)(14)

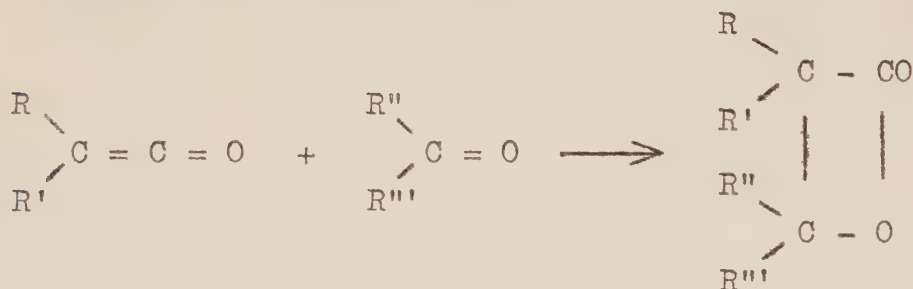


A partir d'anhydrides d'acides α alcoyls aliphatiques

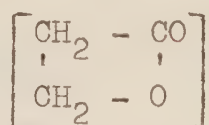
Selon le procédé décrit par FISCHER, Mac LEAN et SNIZER (15, 16, 17), le diméthyl cétène est préparé par cracking d'acide ou d'anhydride isobutyrique avec de bons rendements (60 à 70 %).



2 - PASSAGE DES CETENES AUX LACTONES



Cette réaction, devenue industrielle dans le cas de la β propiolactone non substituée



est décrite dans de nombreux brevets de la Goodrich Corp. (18) et de Eastman Kodak Cy (19). La réaction s'effectue en présence de catalyseurs dans l'acétate d'éthyle et à des températures de l'ordre de 30 à 40°.

..//..

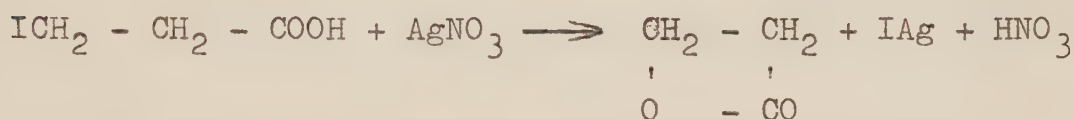
Nous avons préparé selon cette méthode les lactones suivantes :

	Eb	D ₂₅ ²⁵	Rendement
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O}$	E ₁₁ = 53°	0,989	≈ 50 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3$	E ₂₀ = 73°		30 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{i}$	E ₂₅ = 88° F = 13°3	0,929	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{n}$	E ₂₆ = 101°	0,934	

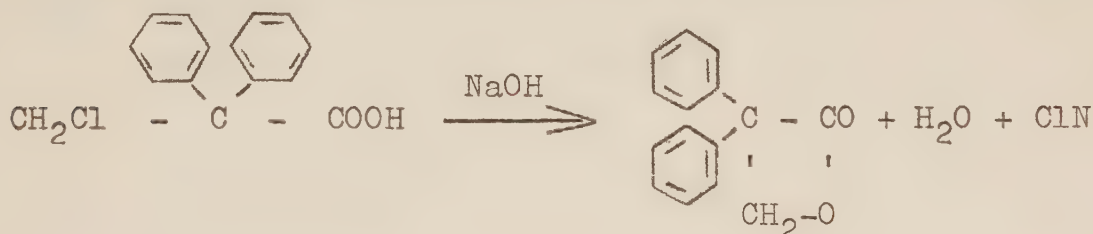
C - PREPARATION DES β LACTONES A PARTIR DES ACIDES β HALOGENES

La méthode la plus générale de préparation des β lactones consiste dans la cyclisation des acides β halogénés par élimination d'hydracide.

Parmi les acides halogénés on utilise généralement les acides bromés, mais cependant des acides chlorés ou iodés ont été parfois employés : ainsi H.J. JOHANSON (4) a préparé la β propiolactone à partir de l'acide iodé correspondant,

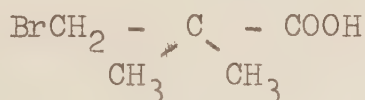


tandis que H.E. ZAUGG (8) et B.W. HORROM (20) préparent la diphenyl propiolactone avec de meilleurs rendements à partir d'acide chloro 3 diphenyl 2.2 propionique 1 :



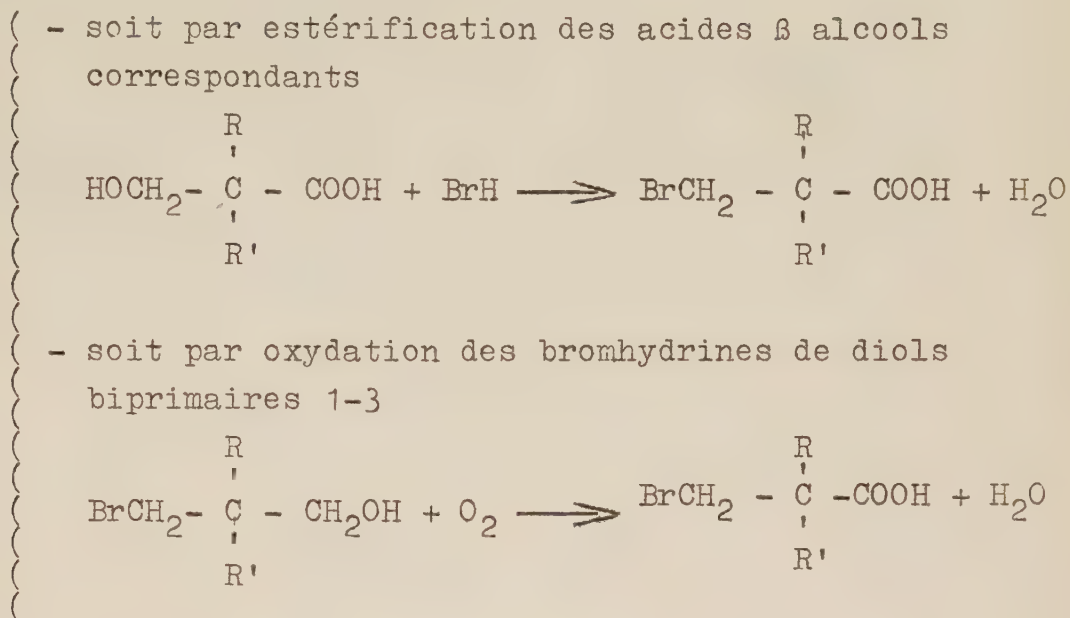
Pour des raisons de vitesse de formation sur lesquelles nous reviendrons plus loin il est préférable d'employer généralement les acides bromés.

A l'exception de l'acide bêta bromopivalique (21)



il n'existe pas dans la littérature d'exemples d'acides bêta bromopropioniques alpha dialcoylés.

Par analogie (22, 23) il doit être possible d'obtenir ces acides bêta bromés :



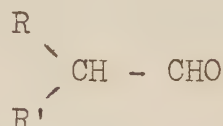
Le tableau suivant donne le schéma de principe de formation des β lactones par l'intermédiaire des acides bêta bromés.

Ce chapitre comportera 3 parties :

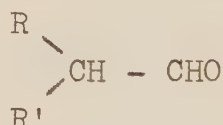
- 1 - Préparations des intermédiaires
- 2 - Passage aux β lactones
- 3 - Mécanisme et cinétique de formation des β lactones

1 - PREPARATION DES INTERMEDIAIRES

a) Aldéhydes ramifiés en alpha



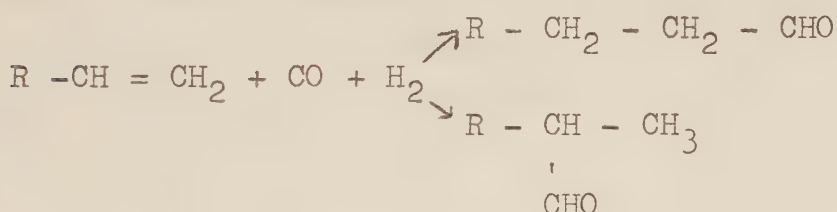
Le point de départ de la synthèse des β propiolactones est constitué par un aldéhyde du type



Ces aldéhydes peuvent être préparés par :

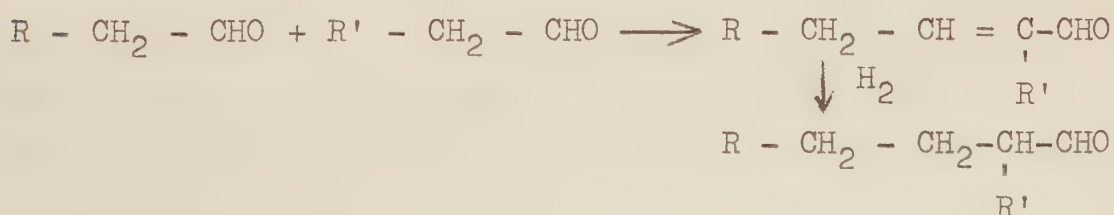
• Réaction oxo mise au point par REPPE (24)

Elle consiste à fixer l'oxyde de carbone et l'hydrogène sur un hydrocarbure éthylénique



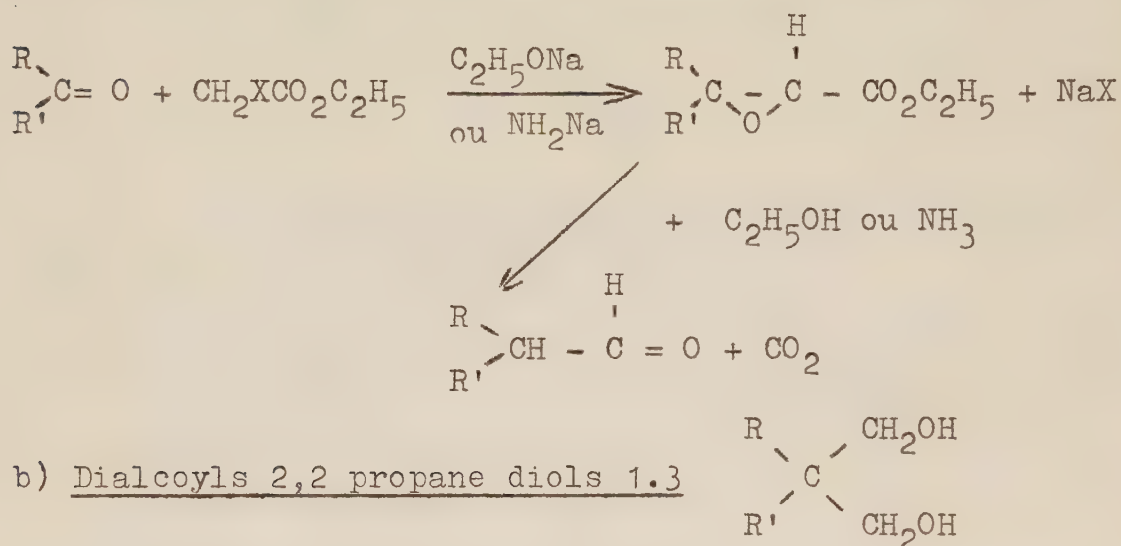
en présence de catalyseurs à 150-200° sous 150 kg (25)

• Crotonisation suivie d'hydrogénation



Ce procédé est utilisé en France par les "Usines de Melle" (26), qui, à partir de butanal-1, obtiennent l'éthyl-2 hexanal-1.

- La réaction de Darzens (27 à 32) qui consiste à transformer un ester glycidique obtenu par condensation d'un composé carbonylé sur un α haloester, constitue un mode de préparation très pratique des aldéhydes ramifiés en α :

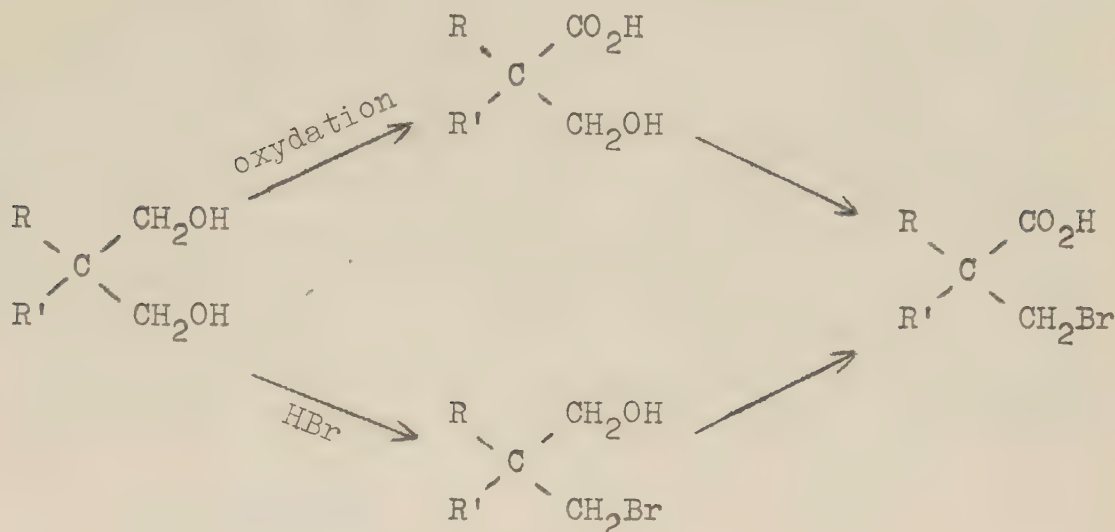


La préparation des propane diols 1.3 disubstitués en 2.2 est effectuée à partir des aldéhydes α ramifiées par action d'un excès de formol en milieu alcalin (32 à 36).

Le mode opératoire est celui décrit par H.J. BACKER et H.J. WINTER (30, 32, 33, 34, 35, 36).

Notons aussi que ces diols peuvent être obtenus par réduction à l'hydrure double d'aluminium et de lithium des esters maloniques disubstitués (37). Un certain nombre de ces diols 1.3 sont d'ailleurs commerciaux.

c) Préparation d'acides β bromés



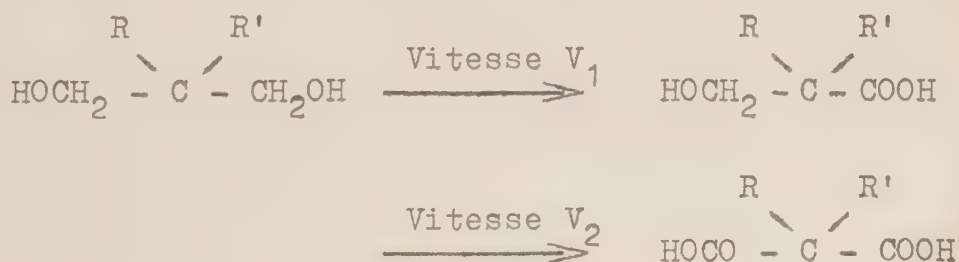
Il existe deux procédés de préparation des acides β alcool à partir de diols 1.3 :

- { . Oxydation permanganique d'une fonction alcool seulement
- { puis estérification de la seconde par BrH.
- { . ou bien estérification d'une fonction alcool et
- { oxydation ensuite de l'autre.

PREMIER PROCEDE

α) Oxydation

L'oxydation d'un dialcoyl 2.2 propane diol 1.3 tend à fournir directement un acide malonique substitué bien que la littérature donne des exemples d'oxydation en milieu tant acide (38) qu'alcalin (39, 40) permettant d'isoler le stade intermédiaire que constitue l'acide alcool :



Des essais préliminaires nous ont indiqué qu'en milieu acide la transformation des deux groupes alcools en fonction acide était pratiquement simultanée ($V_2 \neq V_1$). En milieu alcalin le permanganate permet théoriquement la transformation successive ($V_1 > V_2$). En fait il n'est pas possible d'empêcher totalement l'oxydation de la deuxième fonction alcool et il est nécessaire d'utiliser un excès de permanganate (10 à 25 %) pour transformer entièrement le diol mis en oeuvre. Le moment auquel la disparition du diol est totale se repère facilement parce qu'à partir de cet instant l'excès de permanganate éventuellement rajouté se décolore beaucoup plus lentement.

B) Estérification

Elle est réalisée par chauffage puis distillation avec de l'acide bromhydrique concentré de l'acide alcool ou de son sel alcalin (22, 23).

Exemple

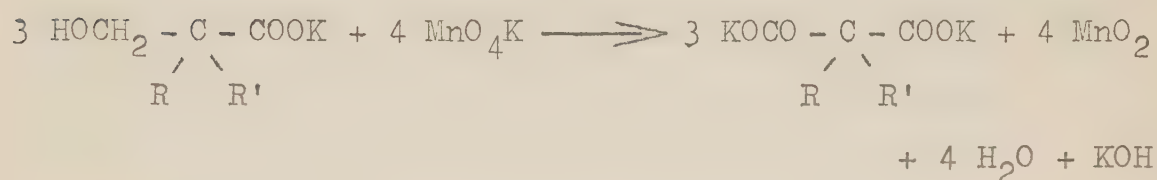
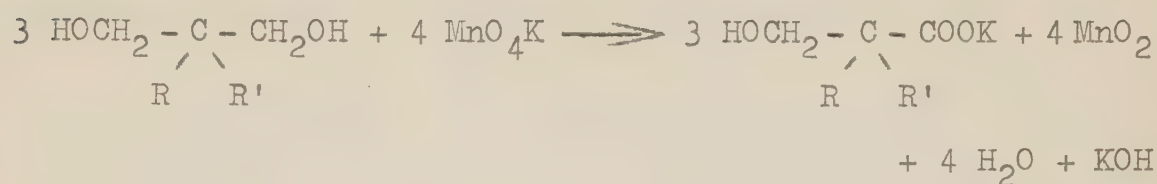
Dans un ballon à trois tubulures équipé d'un agitateur efficace, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule, on ajoute lentement une solution de 263 g de permanganate de potassium (5/3 mol, 25 % excès) dans 4,5 litres d'eau éventuellement tiédie à une solution de :

- . 1 molécule du dialcoyl 2.2 propane diol 1.3
- . quelques grammes de soude
- . 1300 cm³ d'eau

Si le milieu est suffisamment basique, la réaction s'amorce facilement et les premières gouttes de permanganate ajoutées se décolorent rapidement ; sinon il faut tiédir et ajouter un peu de soude et de potasse. De toute façon, il faut verser le permanganate par très petites quantités car il est dangereux de procéder à une nouvelle addition tant que la suspension n'est pas

décolorée. La réaction est en effet, malgré la dilution, très violente et s'effectue pratiquement à une température voisine de celle d'ébullition.

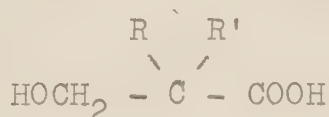
Toutefois, lorsque l'on constate vers la fin de l'addition que la décoloration ne s'effectue plus que très lentement indiquant ainsi que la 1ère fonction alcoolique du diol a quantitativement disparue et que la 2ème fonction commence à s'oxyder :



il faut arrêter l'addition de permanganate.

Après refroidissement, la solution est filtrée, et le précipité de bioxyde de manganèse rincé avec un peu d'eau. Le filtrat et les eaux de lavage neutralisés par quelques morceaux de glace carbonique sont concentrés alors au bain d'huile, éventuellement sous pression réduite, de façon à amener le mélange presque à sec.

Du résidu de la concentration précédente, l'acide alcool



peut être extrait après addition de la quantité calculée d'acide sulfurique. Il est préférable de traiter le mélange de sels directement par l'acide bromhydrique 48 % puis fumant à 66 %. Cette dernière addition provoque une

réaction exothermique et la précipitation d'une partie du bromure alcalin séparée par filtration. Elle a pour but de ramener la concentration en acide bromhydrique de la solution à une valeur voisine de celle de l'azéotrope (BrH 48 % - H₂O 52 %).

La solution est alors chauffée à reflux sous un séparateur Dean et Stark à décantation, choisi d'un type tel que la solution bromhydrique condensée retourne dans le bouilleur tandis que le produit organique non miscible entraîné se concentre dans le séparateur.

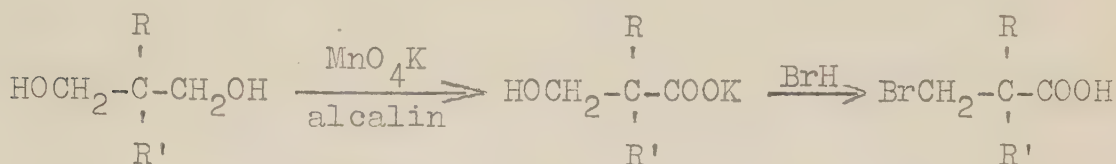
La phase organique est séparée lorsqu'elle n'augmente plus de volume ; elle peut renfermer de l'eau et de l'acide bromhydrique qui sont éliminés, si elle ne se solidifie pas par refroidissement, par addition d'une très faible quantité de carbonate de potassium sec. Le produit est enfin, selon les cas, fractionné sous pression réduite ou purifié par recristallisation.

Résultats :

PROPANE DIOL 1.3 UTILISE	QUANTITES MISES EN JEU moles	RENDEMENT EN ACIDE B BROME PUR	OBSERVATIONS
2.2 Diéthyl	0,227	21 %	Recristallisé dans l'éther de pétrole F = 50°
2.2 Diéthyl	1,36	29 %	
2 méthyl 2 propyl	1,36	50 %	Fractionné 2 fois sous vide. Pas d'excès de permanganate (1,82 mole)
2 éthyl 2 butyl	1,0	23 %	
2 éthyl 2 butyl	3,0	29 %	

Conclusions

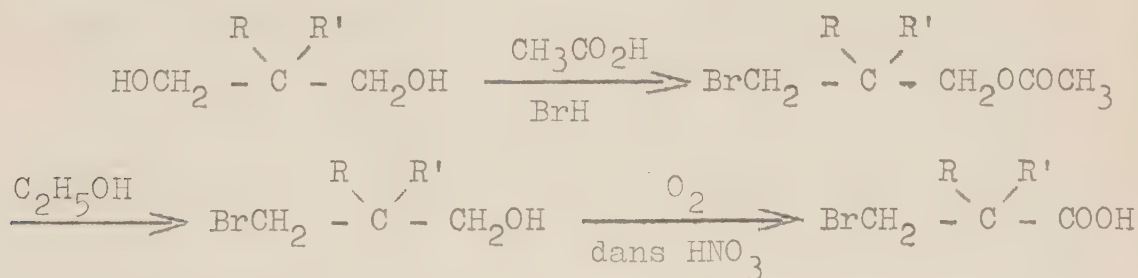
Si l'on excepte le cas du méthyl 2 propyl 2 propane diol 1.3 qui a fourni par ce procédé des rendements supérieurs à 50 % en acide α dialcoyl β bromo-propionique, il apparaît que la suite des opérations :



s'effectue en général avec un rendement global inférieur à 30 %. D'autre part, le volume de liquide mis en oeuvre est important au cours du stade d'oxydation : 5 à 6 litres de liquide par mole de diol mise en oeuvre, ce qui interdit toute préparation à une échelle importante.

Dans ces conditions, un deuxième procédé dont la description suit a été mis au point.

DEUXIEME PROCEDE



α) Estérification

Il est difficile d'obtenir des monobromhydrines avec de bons rendements par action sur les diols de l'acide bromhydrique aqueux même concentré, à la pression ordinaire. La réaction donne un mélange de produits, entraînés par la vapeur d'acide bromhydrique aqueux, non séparables. Il faut utiliser comme solvant l'acide

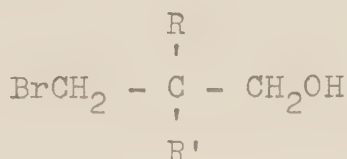
acétique dont certains auteurs ont mis en évidence l'action favorable dans l'estérification par les hydracides des polyalcools à fort encombrement stérique (41, 42).

B) Oxydation

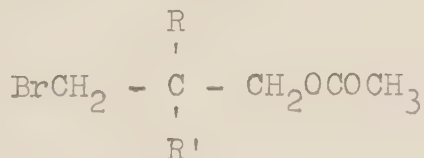
Les groupements bromométhyl -CH₂Br étant comme les restes alcoyles saturés, assez résistants à l'oxydation, il n'est pas nécessaire de se limiter aux oxydants sélectifs pour passer de la fonction alcool restante à la fonction acide carboxylique. L'emploi des milieux alcalins, susceptibles dans un premier stade de cycliser les acides β bromés en bêta lactones sensibles à l'oxydation, est à éviter.

L'acide nitrique a été choisi comme agent oxydant parce qu'en recyclant après réaction avec l'oxygène ou l'air les vapeurs nitreuses dégagées, sa consommation peut être réduite à des quantités négligeables, rendant ainsi l'opération particulièrement économique.

Il faut remarquer qu'il est préférable d'oxyder la bromhydrine :



plutôt que l'ester acétique :



car l'acide acétique libéré lors de l'oxydation est parfois difficile à séparer de l'acide α dialcoyl β bromopropionique obtenu, avec lequel il forme une phase homogène

Exemple : Obtention des monobromhydrines

L'appareil est constitué d'un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique à joint étanche (rodage sphérique huilé, protégé des vapeurs par un réfrigérant à eau), d'une ampoule, et d'un réfrigérant ascendant. Un compte-bulles à huile avec anti-retour, adapté à l'extrémité de cet appareil, permet à la fois d'éviter les rentrées d'humidité et d'observer les dégagements gazeux éventuels (fig. 1).

A 100 cm³ d'acide bromhydrique fumant 66 % sont ajoutés avec précaution 100 cm³ d'anhydride acétique avec agitation et refroidissement extérieur par de la glace pour éviter toute perte d'hydracide gazeux.

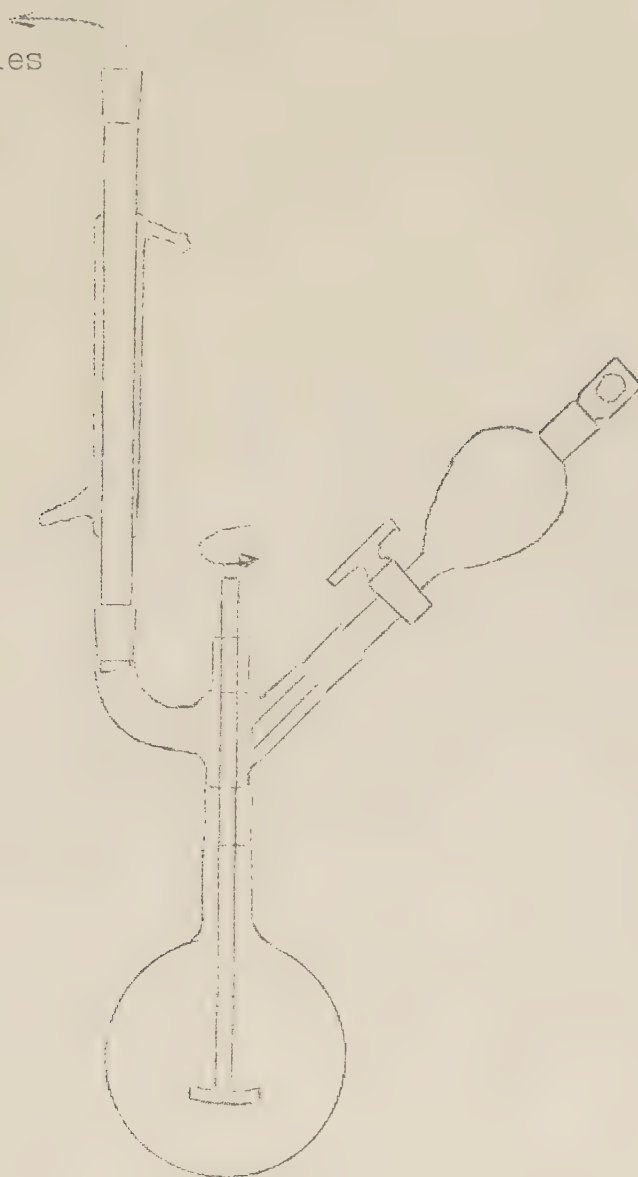
Le mélange estérifiant renferme par conséquent environ :

117 g d'acide bromhydrique anhydre (1,44 molécule)
128 g d'acide acétique (2,14 molécules)
42 g d'eau (2,33 molécules)

A la solution ainsi préparée est ajoutée alors 1 mole du diol sec, puis le mélange agité mécaniquement est chauffé très progressivement au bain d'huile.

Si l'élévation de température est très régulière, jusqu'à douce ébullition, il ne se dégage qu'une quantité minime de gaz. Le chauffage sous reflux est continué pendant une cinquantaine d'heures puis l'excès d'acides bromhydrique et acétique est distillé lentement au bain-marie, sous la pression réduite donnée par une trompe à eau. Il y a souvent intérêt à séparer les deux couches liquides non miscibles formées au cours du chauffage et à les concentrer séparément.

compte-bulles



Préparation des monobromhydrines des
dialcoyl 2.2 propane diols 1.3.

Figure 1.

Le résidu fortement coloré est repris par 500 cm³ d'éthanol et un peu d'acide bromhydrique fumant employé comme catalyseur et chauffé à nouveau une vingtaine d'heures à léger reflux. En utilisant une petite colonne à fractionner, l'azéotrope acétate d'éthyle + éthanol est distillé alors lentement à pression atmosphérique, puis l'excès d'alcool est chassé sous pression réduite. Bien que le résidu présente toujours l'odeur caractéristique de l'acétate d'éthyle, l'alcoolyse est pratiquement complète dans ces conditions. Un nouveau traitement à l'éthanol n'aurait pour effet que d'abaisser le rendement final par suite d'entraînements inévitables. La bromhydrine est enfin récupérée par fractionnement sous pression réduite en prenant éventuellement des précautions pour éviter la solidification du distillat dans les réfrigérants.

PROPANE DIOL 1.3 UTILISE	QUANTITES MISES EN JEU moles	RENDEMENT EN MONO- BROMHYDRINE PURE	D ₂₅ ²⁵	CONSTANTES	Br tr.	calc
diméthyl 2.2	5,0 (x)	64 %		E ₈₂ =117°	47,8	47,9
éthyl 2 éthyl 2	0,4	75 %	1,360	E ₁₄ =97°	45,9	44,2
éthyl 2 propyl 2	5,0 (x)	76 %	1,275	E ₁₆ =107°	40,75	41,0
diméthyl 2.2	1,0	67 % (xx)		E ₁₆ =109°	41,0	41,0
	5,0 (x)	63 %		F = 30°		
éthyl 2 butyl 2	1,37	85 %	1,210	E _{0,1} =88°	35,45	35,8
isobutyl 2.2.	0,3	67 %		E ₁ =125°		

(x) Par molécule de diol on a utilisé 125 cm³ d'anhydride acétique et 125 cm³ d'acide bromhydrique 62 % au lieu de 100 cm³ et 100 cm³ d'acide 66 % respectivement.

xx) Les rendements sont identiques si au lieu de 100 cm³ d'anhydride acétique et 100 cm³ d'acide bromhydrique 66 % on utilise respectivement 150 cm³ et 150 cm³ par molécule de diol. Toutefois, au cours de ces deux essais, on a pu établir que des pertes s'étaient produites au cours de la distillation, effectuée avec une colonne insuffisamment efficace.

Exemple : Oxydation des monobromhydrines

Cette manipulation, dangereuse si les conditions opératoires ne sont pas respectées, doit être effectuée sous hotte avec les précautions de sécurité habituelles concernant l'emploi d'acide nitrique concentré et d'oxygène gazeux (43).

L'appareil est constitué par un ballon à plusieurs tubulures, équipé d'un agitateur à joint étanche, d'un long réfrigérant ascendant à boules, d'une ampoule, d'un thermomètre plongeant et d'un tube abducteur de gaz avec dispositif anti-retour. Un lent courant d'oxygène barbotte dans le liquide, et l'excès éventuel s'échappe à l'extrémité du réfrigérant par un compte-bulles à eau avec anti-retour (fig. 2). On place dans le ballon 100 cm³ d'acide nitrique 70 % obtenu par mélange de 75 cm³ d'acide nitrique fumant de densité 1,43 et de 25 cm³ d'acide nitrique concentré de densité 1,38. On ajoute 0,2 g de métavanadate d'ammonium, destiné à régulariser l'oxydation, puis quelques gouttes de la bromhydrine à oxyder. La réaction étant amorcée par addition d'environ 0,2 g de nitrite alcalin, on verse alors peu à peu en agitant vigoureusement un total de 0,2 molécule de la bromhydrine, tout en maintenant dans l'appareil une pression d'oxygène de l'ordre de 5 à 8 cm d'eau.

Le ballon est refroidi éventuellement dans un bain d'eau pour maintenir la température entre 50 et 90° afin que seulement de minimes quantités de gaz s'échappent. L'addition terminée, le mélange est porté à la température de reflux, et agité ainsi en atmosphère d'oxygène jusqu'à cessation totale du dégagement des vapeurs nitreuses. L'acide β bromé se présente alors, selon les cas, sous forme de cristaux, ou d'une couche non miscible cristallisant ou non par refroidissement. De toute façon, le mélange est d'abord refroidi énergiquement (- 5 à - 10°) puis décanté ou filtré. La plus grande

Oxydation des monobromhydrines des
dialcoyl 2.2 propane diols 1.3.

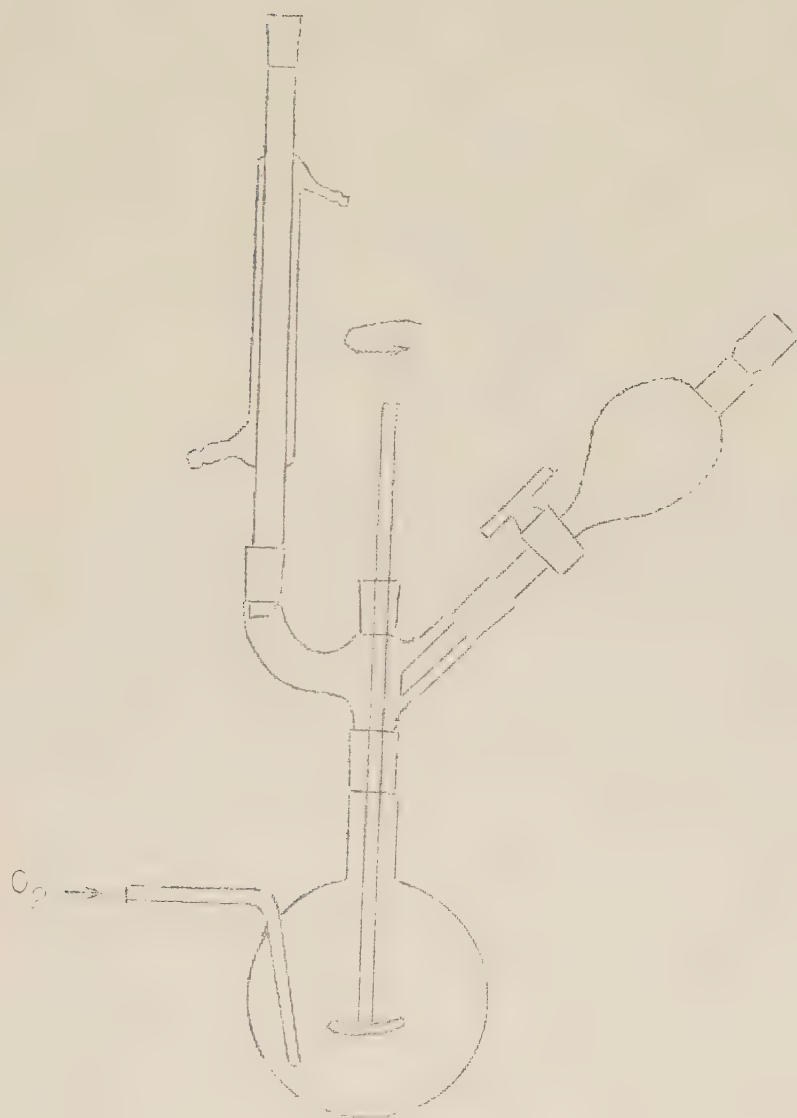


Figure 2.

partie de l'acide β bromé d'une pureté déjà très satisfaisante est ainsi séparée. Elle est susceptible d'être améliorée par fractionnement sous pression réduite ou par recristallisation. Le reste de l'acide β bromé peut être séparé des eaux-mères nitriques, soit par dilution et repos au réfrigérateur, soit au contraire par concentration. Les acides β bromés ainsi préparés sont légèrement colorés en jaune. Cette coloration vraisemblablement due à une impureté nitreuse peut être supprimée par distillation sous vide de l'acide.

Note 1

Il est très important de ne pas ajouter la plus grande partie de la bromhydrine avant d'être certain que la réaction est démarrée, ce qui se manifeste par une élévation spontanée de la température et par l'émission de vapeurs colorées. La réaction peut prendre un caractère explosif si de trop grandes quantités de bromhydrine sont présentes au moment de l'amorçage.

Note 2

L'intérêt de l'apport d'oxygène est de diminuer la consommation d'acide nitrique, qui peut ainsi être recyclé pour une autre opération après réajustement de son titre. Pour des opérations effectuées sur de petites quantités, ce perfectionnement peut être supprimé. Si la réaction est effectuée sur de très faibles quantités (moins de 0,1 mole de diol par exemple) il est même possible de supprimer l'agitation. L'appareil se réduit alors à un ballon muni d'une ampoule et d'un réfrigérant ascendant.

Note 3

La monobromhydrine a été introduite à l'aide d'une ampoule à robinet chaque fois que cela a été possible : lorsque la température de fusion est suffisamment basse (exemple : monobromhydrine du diéthyl 2.2 propane diol 1.3 $F = 30^{\circ}$), il suffit d'entourer l'ampoule d'un chauffe-entonnoir électrique et de préchauffer suffisamment cette dernière pour éviter la solidification dans le boisseau du robinet ou dans la tige. Toutefois, ce mode d'introduction n'est pas réalisable avec des bromhydrines dont la température de fusion est plus élevée ; elles doivent alors être introduites à l'état solide, par petites quantités, ce qui implique une ouverture fréquente de l'appareil et la suppression du compte-bulles final à oxygène.

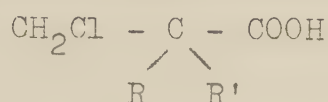
Résultats

OMO 3 PROPANOL 1 UTILISE	ECHELLE EN MOLES	RENDEMENT EN ACIDE B BROME PUR	D_{25}^{25}	CONSTANTES		
					Br % trouvé	calc
méthyl 2.2	0,2 (x)	80 %		$F = 49^{\circ}$	44,2	44,3
thyl 2 éthyl 2	0,3 (x)	90 %		$F = 49^{\circ}$	40,8	41,0
thyl 2 propyl 2	3,5	75 %	1,3280	$E_2 = 120 - 122^{\circ}$	37,8	38,2
éthyl 2.2	0,2 (xx) 3,2	78 % 97 %		$F = 53^{\circ}$ $E_{17} = 145^{\circ}$	38,15	38,2
hyl 2 butyl 2	0,11	64 %	1,2484	$E_1 = 145^{\circ}$	33,5	33,6
butyl 2.2	0,2	34 %		$F = 41^{\circ}$	30,0	30,1

x) Opération effectuée sans emploi d'oxygène gazeux.

x) Par oxydation, dans des conditions identiques, de 0,2 mole de l'ester $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Br}$, le rendement en acide bromé n'a été que de 12 % à cause des difficultés pour séparer quantitativement l'acide acétique.

Remarque concernant les acides β chlorés



Ces composés ont été obtenus en vue de l'étude de la cinétique de leur décomposition par action d'acide chlorhydrique concentré sur les β lactones. Il est possible par ailleurs de les obtenir à partir des diols 1-3.

R	R'	CONSTANTES
CH ₃	CH ₃	F = 42° E ₁₀ = 108-112° E ₃₀ = 126-129°
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	F = 46° E ₁₇ = 137°
CH ₃	C ₃ H ₇	D ₂₅ = 1,0984 E ₁₉ = 109-111°
C ₂ H ₄	C ₄ H ₉	E _{1,5} = 79°

2 - PREPARATION DES β LACTONES

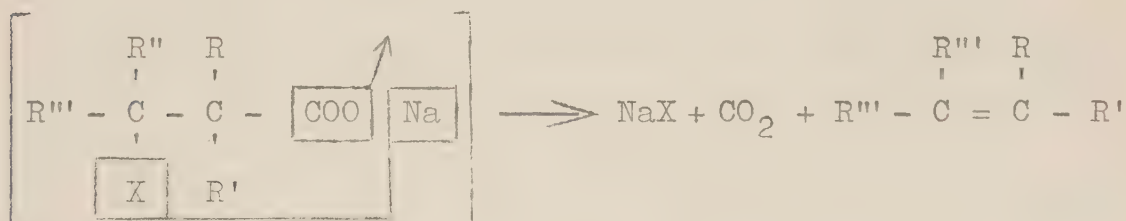
La réaction de formation des β lactones généralement utilisée consiste à décomposer les sels des acides β halogénés en solution aqueuse



.../...

Les agents alcalins employés sont la soude et le carbonate de sodium en solution aqueuse, l'oxyde d'argent en suspension dans l'éther (8)(56). Les températures de réaction sont généralement inférieures à 50°. Les β lactones étant facilement hydrolysées par un excès d'agent alcalin en acides β hydroxylés, il ne faut employer que la quantité théorique de réactif alcalin pour transformer l'acide en sel. Un fort excès d'agent basique tend aussi à augmenter la quantité d'acide insaturé α β formé, par la deshydratation de l'acide β alcool ou dans certains cas par deshydrohalogénéation directe de l'acide β bromé.

Cependant la réaction parasite la plus gênante résulte de la tendance des sels d'acides β halogénés à perdre une molécule d'halogénure alcalin et une molécule de gaz carbonique pour donner des oléfines (44)(21).



Une élévation de température a pour effet d'augmenter l'importance de cette réaction secondaire au détriment de la β lactone.

La réaction de préparation des β lactones sera effectuée en phase hétérogène en présence d'un solvant non miscible à l'eau, de manière à extraire la lactone au fur et à mesure de sa formation : chloroforme, éther ou chlorure de méthylène.

Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un robinet à sa partie inférieure (fig.3) on dissout rapidement à température ordinaire 1 mole d'acide $\alpha\alpha$ dialcoyl β bromopropionique dans une solution de 157 g de carbonate de sodium décahydraté (10 % en excès) et 500 g d'eau. A la solution homogène obtenue, dont le pH doit être neutre ou très légèrement alcalin, on ajoute immédiatement 70 cm³ de chlorure de méthylène et on agite au moyen d'une turbine de façon à disperser intimement les deux phases l'une dans l'autre. Le sel de l'acide organique se décompose rapidement donnant du bromure de sodium et l' $\alpha\alpha$ dialcoyl β propiolactone qui passe au fur et à mesure de sa formation dans la couche organique.

Après quelques minutes de réaction (voir plus loin l'influence de la durée de réaction), on laisse décanter et la couche inférieure est soutirée. On rajoute alors 70 cm³ de chlorure de méthylène et on agite à nouveau violemment à température ordinaire. L'extraction dure au total de 30 à 200 minutes avec trois renouvellements de solvant. Il est important de vérifier à l'occasion de chaque décantation que la solution demeure bien neutre ou faiblement alcaline, et de corriger au besoin le pH par addition d'un peu de bicarbonate de sodium. En effet, le milieu pourrait s'acidifier par suite de l'hydrolyse de la lactone et l'acidité tend à accélérer cette hydrolyse (21).

∴

Les 4 extraits organiques réunis sont séchés une nuit sur drierite. Après filtration le solvant est chassé au bain d'eau maintenu en-dessous de 80-85°, puis la lactone est distillée au bain d'huile sous pression réduite d'azote. Les rendements sont compris entre 70 et 95 %.

Préparation des β propiolactones.

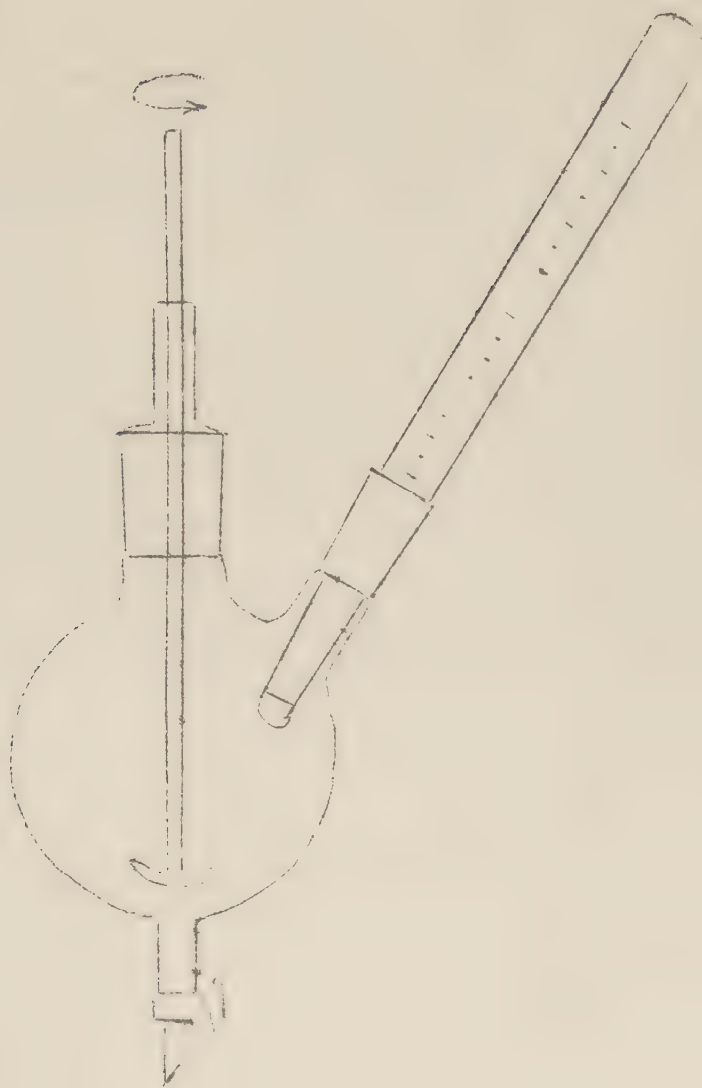


Figure 3.

Note : Au cours de la préparation, il est important de n'ajouter le chlorure de méthylène que lorsque la totalité de l'acide organique a été dissous. Si on néglige cette précaution, une partie de l'acide non salifié se trouve extraite par le solvant et peut échapper partiellement à la neutralisation. Il s'ensuit que la distillation de la lactone est alors effectuée en présence d'acide libre ce qui catalyse sa décomposition. C'est également une des raisons pour lesquelles le pH de la solution doit être réajusté à chaque décantation.

La plupart des béta lactones préparées, sont des liquides mobiles incolores, lacrymogènes. Elles doivent être conservées au froid et dans l'obscurité. Malgré ces précautions, certaines d'entre elles se polymérisent lentement en déposant peu à peu des flocons blancs. Le tableau suivant résume les préparations de lactones effectuées par ce procédé général.

../..

FORMULE	NOM	RENDEMENT %	CONSTANTES
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	* pivalolactone	75	$E_{12} = 50^\circ$ $D_{25}^{25} = 0,9896$ $F = -13^\circ 5$
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	α méthyl α éthyl β propiolactone	83	$E_{16} = 63^\circ$ $D_{25}^{25} = 0,9746$
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	α méthyl α propyl β propiolactone	84	$E_1 = 55^\circ$ $E_{17} = 84^\circ$ $D_{25}^{25} = 0,9625$
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	$\alpha\alpha$ diéthyl β propiolactone	85	$E_{35} = 100^\circ$ $D_{25}^{25} = 0,970$
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	α éthyl α butyl β propiolactone	86	$E_1 = 75^\circ$
$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	$\alpha\alpha$ dibutyl β propiolactone	70	$E_1 = 90^\circ$

* Tous ces composés sont nouveaux à l'exception de la pivalolactone (21)



3 - MECANISME ET CINETIQUE DE FORMATION DES β LACTONES

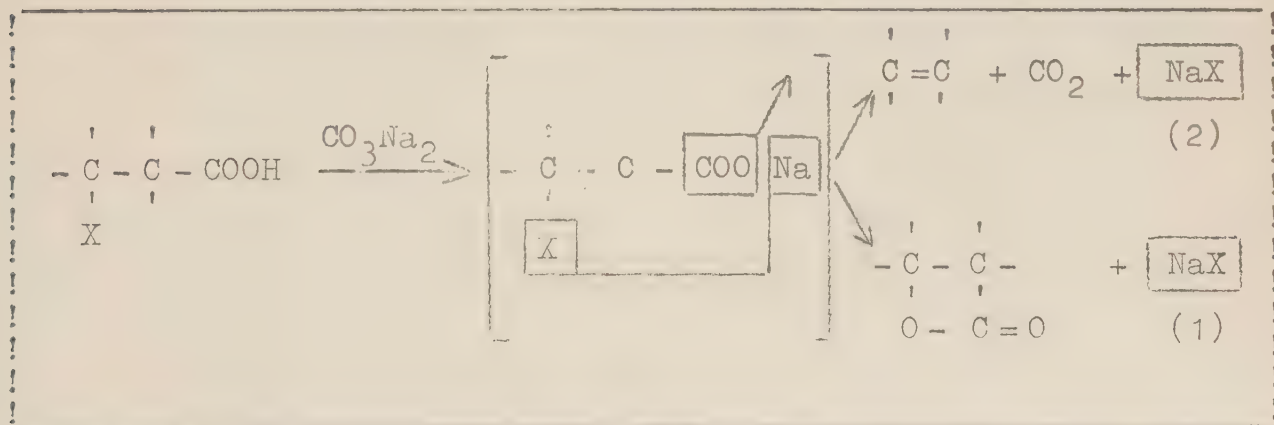
Cette étude a déjà été effectuée dans le cas de la pivalolactone et dans celui de l' $\alpha\alpha\beta$ triméthyl β propiolactone. Elle a été reprise pour toutes les nouvelles β propiolactones préparées au laboratoire (21).

. Nous avons indiqué précédemment que par décomposition aqueuse alcaline d'un acide β halogéné il se forme en même temps que la lactone un halogénure alcalin selon la réaction :



L'étude cinétique de la réaction est effectuée par dosage en fonction du temps de la quantité d'halogénure alcalin formé.

. Cependant, à côté de la réaction principale (1), il se produit une réaction secondaire qui, par décarboxylation de l'acide initial, donne une oléfine :



Le dosage de l'halogénure de sodium XNa permet donc de déterminer la cinétique de la réaction globale (c'est-à-dire de l'ensemble des réactions (1) et (2)).

En supposant les deux réactions du 1er ordre (ce qui est vérifié par l'expérience) on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = k_1 [a - (x + y)] \\ \frac{dy}{dt} = k_2 [a - (x + y)] \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 = \text{constante de la réaction (1)} \\ k_2 = \text{constante de la réaction (2)} \\ a = \text{concentration initiale de l'acide} \\ x, y = \text{diminution de concentration de l'acide au temps "t" dues aux réactions (1) et (2)} \end{array} \right.$$

C'est-à-dire :

$$\frac{d(x + y)}{dt} = (k_1 + k_2) [a - (x + y)] \quad \text{avec} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{dy}{dt}$$

et par suite :

$$\boxed{k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - (x + y)}} \quad \text{et} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y}$$

Le terme $(x + y)$ représente aussi la concentration de l'halogénure alcalin formé. Elle peut être déterminée par potentiométrie, en potentiel imposé ou non, avec électrode d'argent (45), ou par simple argentométrie.

En appelant K la constante de réaction globale, c'est-à-dire $K = k_1 + k_2$, il vient :

$$\boxed{K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{T_a}{T_a - T_{Ag}} \text{ min}^{-1}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \text{durée exprimée en minutes} \\ T_a = \text{consommation de nitrate d'argent totale} \\ T_{Ag} = \text{consommation de nitrate d'argent au temps "t"} \end{array} \right.$$

Pour connaître ensuite l'importance relative des deux réactions, il suffit de doser le gaz carbonique total dégagé lors de la réaction.

- Mode opératoire -

a) Dosage de l'halogénure alcalin par argentométrie

Dans un thermostat à eau, chauffé à l'aide d'une lampe à infra-rouge, maintenu à $25^{\circ}0 \pm 0,1^{\circ}$, est immergé un flacon contenant une quantité exactement connue d'acide β halogéné (de l'ordre de 10^{-3} mole) et une solution de carbonate de sodium en excès. Cet excès d'agent alcalin (10 %) permet d'éviter l'acidification de la solution qui provoque l'auto-accélération de l'hydrolyse de la lactone. Au bout du temps "t" choisi, la réaction est ralentie par addition d'un gramme de glace faite à partir d'eau distillée puis le dosage est effectué rapidement par addition d'une solution de nitrate d'argent titrée en présence de chromate de potassium. Les produits de solubilité sont tels qu'aux concentrations utilisées, lorsque tout le bromure d'argent a précipité, le chromate d'argent précipite à son tour indiquant par sa coloration (rouge-brun) la fin du titrage.

$$\text{On a en effet (46) } \left\{ \begin{array}{l} [\text{Br}^-][\text{Ag}^+] = 10^{-12,3} \\ [\text{CO}_3^{=}] [\text{Ag}^+]^2 = 10^{-11,1} \\ [\text{CrO}_4^{=}] [\text{Ag}^+]^2 = 10^{-12} \end{array} \right.$$

Les proportions généralement employées sont de :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Acide } \beta \text{ halogéné} & = [5 \times 10^{-2}] \text{ mol/l} \\ \text{Carbonate de soude} & = [5 \times 10^{-2}] \text{ mol/l} \\ \text{Chromate de potassium} & = [10^{-2}] \text{ mol/l} \\ \text{Nitrate d'argent} & = [5 \times 10^{-2}] \text{ mol/l} \end{array} \right.$$

b) Dosage de gaz carbonique total dégagé (21,47,48,49,50)

Une méthode précise de dosage de petites quantités de gaz carbonique (entre 10^{-4} et 10^{-5} mole) consiste à absorber le gaz par une solution de baryte titrée, en excès, et à doser en retour par un acide l'excès de baryte.

Cependant un certain nombre de précautions sont à prendre :

- ✖ Il faut au préalable purger l'appareil de gaz carbonique par un courant d'azote purifié par barbotage dans une solution de potasse puis dans de l'eau distillée.
- ✖ L'efficacité des absorbeurs doit être bonne. Il faut utiliser par conséquent des absorbeurs à spirales ou en verre fritté fin.
- ✖ La manipulation, l'introduction des réactifs et le dosage doivent se faire à l'abri de l'air, sous atmosphère d'azote purifié.
- ✖ Afin de faciliter l'absorption du gaz carbonique il est nécessaire d'ajouter à la solution de baryte, du chlorure de baryum (1 mol/l) et 0,5 % de butanol. Les meilleures conditions opératoires consistent à utiliser une solution de baryte 0,010 N titrée en retour par une solution d'acide chlorhydrique 0,08 N en présence de bleu de bromo phénol qui vire du bleu au jaune (47)
- ✖ Afin d'éviter tout retour, ou toute rentrée d'air, les réactifs (préparés à partir d'eau bouillie) doivent être introduits en commençant par le flacon à potasse absorbeur (en tête) et au contraire le titrage doit commencer par le dernier flacon absorbeur à baryte (voir fig. 4).
- ✖ Le flacon, contenant l'acide β halogéné et l'agent alcalin, est placé dans un thermostat à eau maintenu à $25^{\circ}\text{O} \pm 0,1^{\circ}$.
- ✖ L'agent alcalin utilisé est un mélange tampon de borate de sodium (RP) exempt de carbonate.

Cinétique de formation des β propiolactones.

Dosage de CO_2 .

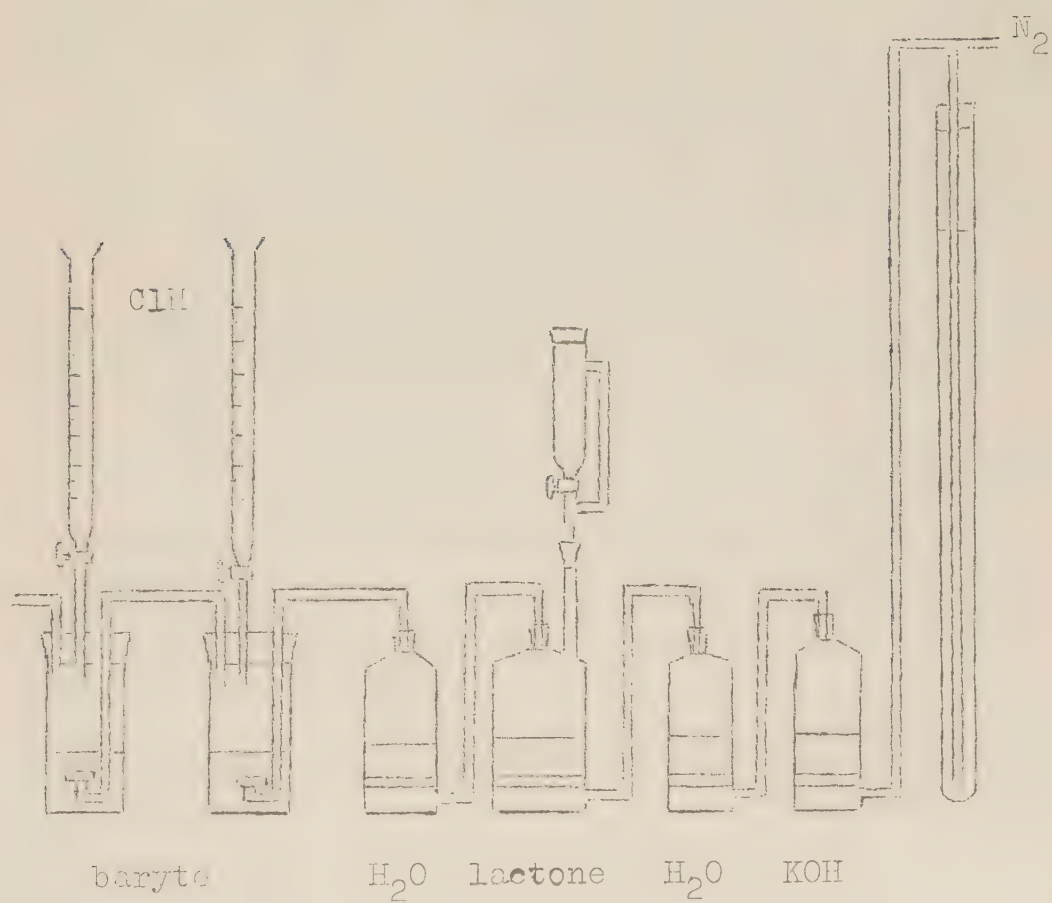


Figure 4.

* Le débit d'azote est régularisé à l'aide d'un tube de Mariotte plongé dans 1 m 20 d'eau. Le volume d'azote utilisé est mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée renversée sur une cuve à eau.

Exemple

L'efficacité des absorbeurs à verre fritté est vérifiée tout d'abord en effectuant un étalonnage à l'aide du bicarbonate de sodium. Sous atmosphère d'azote on introduit successivement, dans les flacons laveurs, de la potasse environ 2 N et de l'eau, dans la fiole à réaction une quantité exactement connue de bicarbonate de sodium sec. Après avoir purgé ainsi l'appareil durant 3 heures on verse alors dans les flacons absorbeurs une quantité exactement connue de baryte titrée, puis un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N dans le flacon à réaction.

Au bout de 4 heures, l'excès de baryte est titré par l'acide chlorhydrique 0,1 N en présence de bleu de bromothymol qui vire au jaune verdâtre.

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Poids de } \text{CO}_3\text{HNa} : 37,1 \text{ mg soit } 0,4416 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \\ \text{Quantité d'acide chlorhydrique versé : } 8,90 \text{ cm}^3 \\ \text{HCl } 0,08835 \text{ N} \\ \text{Quantité d'acide chlorhydrique versé dans l'opération} \\ \text{à blanc : } 18,8 \text{ cm}^3 \end{array} \right. \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Pourcentage de } \text{CO}_2 \text{ absorbé : } \frac{(18,8 - 8,9) \times 0,08835 \times 100}{0,4416 \times 10^{-3} \times 10^3 \times 2} \\ \\ = \underline{\underline{99,3 \%}} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Après l'étalonnage de l'appareil, la même manipulation est reprise, en remplaçant le bicarbonate de sodium par l'acide β halogéné, et l'acide chlorhydrique de réaction par le tampon de borate de sodium.

Les principaux résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux suivants : toutes les mesures ont été faites à $25^\circ 0 \pm 0,1^\circ$ dans un thermostat.

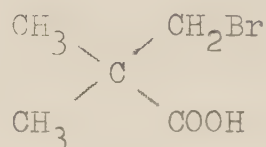
Les tableaux qui suivent donnent les résultats trouvés concernant les cinétiques de formation des β lactones à partir :

α) d'acides β bromés

β) d'acides β chlorés

α) ACIDES BETA BROMES

Acide $\alpha\alpha$ diméthyl β bromo propionique



Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 9,63$ cm³ AgNO_3 0,0574 N

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g CO_3Na_2 10 H_2O

Volume d'eau : 20 cm³

t	T_{Ag} cm ³	$K \text{ min}^{-1}$	% acide transformé
15 mn	2,49	0,0200	25,9
30 mn	4,23	0,0193	44
69 mn	7,24	0,0200	75

$$K_{\text{moy}} = 0,0195$$

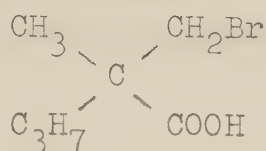
Résultat en accord avec celui d'HAGMAN (21) : 0,0197

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{K} = \underline{35 \text{ minutes}}$$

demi-période de vie

Proportion de réaction secondaire : non décelable.

Acide α méthyl α propyl β bromo propionique



Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 8,32 \text{ cm}^3$ AgNO_3 0,0574 N

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g CO_3Na_2 10 H_2O

Volume d'eau : 20 cm^3

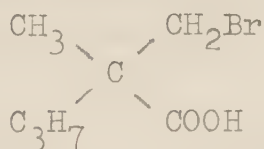
! t	! T_{Ag} ! cm^3	! $K \text{ min}^{-1}$	! % acide transformé!
! 10 mn 30 s!	! 3,90!	! 0,0610!	! 47,3!
! 15 mn	! 4,99!	! 0,0609!	! 60,1!
! 21 mn	! 5,97!	! 0,0603!	! 71,5!
! 32 mn	! 6,92!	! 0,0585!	! 83,2!

$$K_{\text{moy}} = 0,0602$$

$$T_{1/2} = 11 \text{ mn } 30 \text{ s}$$

Proportion de réaction secondaire : 0,8 %

Acide α α diéthyl β bromo propionique



Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 8,32 \text{ cm}^3$ AgNO_3 0,0574 N

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g CO_3Na_2 10 H_2O

- Volume d'eau : 20 cm³

t	T _{Ag} cm ³	K calc. min ⁻¹	% acide transformé
10 mn	5,93	0,123	71
11 mn	6,30	0,129	75,7
15 mn	7,15	0,126	85,7
18 mn	7,56	0,132	89,7
20 mn	7,69	0,127	92,5
30 mn	8,15	0,123	97

$$K_{\text{moy}} = 0,124$$

$$T_{1/2} = 5 \text{ mn } 40 \text{ s}$$

Proportion de réaction secondaire : 0,7 %

- Volume d'eau : 120 cm³

t	T _{Ag} cm ³	K calc. min ⁻¹	% acide transformé
15 mn	7,0	0,125	84
21 mn	7,67	0,125	92,2
25 mn	7,92	0,121	95
90 mn	8,31	non calculable	100

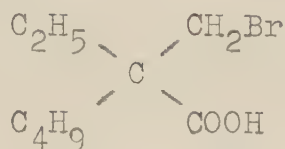
$$K_{\text{moy}} = 0,123$$

$$T_{1/2} = 5 \text{ mn } 40 \text{ s}$$

Proportion de réaction secondaire : 0,7 %

Comme la constante de réaction ne dépend pas de la concentration, nous pouvons conclure que la réaction est du premier ordre.

Acide α éthyl α butyl β bromo propionique



Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 7,34$ cm³ AgNO₃ 0,0574 N

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g CO₃Na₂ 10 H₂O

Volume d'eau : 20 cm³

t	T _{Ag} cm ³	K calc. min ⁻¹	% acide transformé
6 mn 30 s	6,0	0,250	82,5
10 mn	6,73	0,245	92
11 mn	6,85	0,247	93,2
14 mn	7,19	0,246	98
18 mn	7,29	0,244	99,2
29 mn	7,34	non calculable	

$$K_{\text{moy}} = 0,246$$

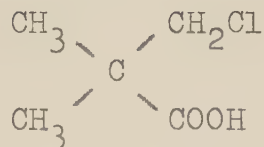
$$T_{1/2} = 2 \text{ mn } 50 \text{ s}$$

Proportion de réaction secondaire : 1,2 %

../..

B) ACIDES BETA CHLORES

Acide $\alpha \alpha$ diméthyl β chloropropionique (fig.5)

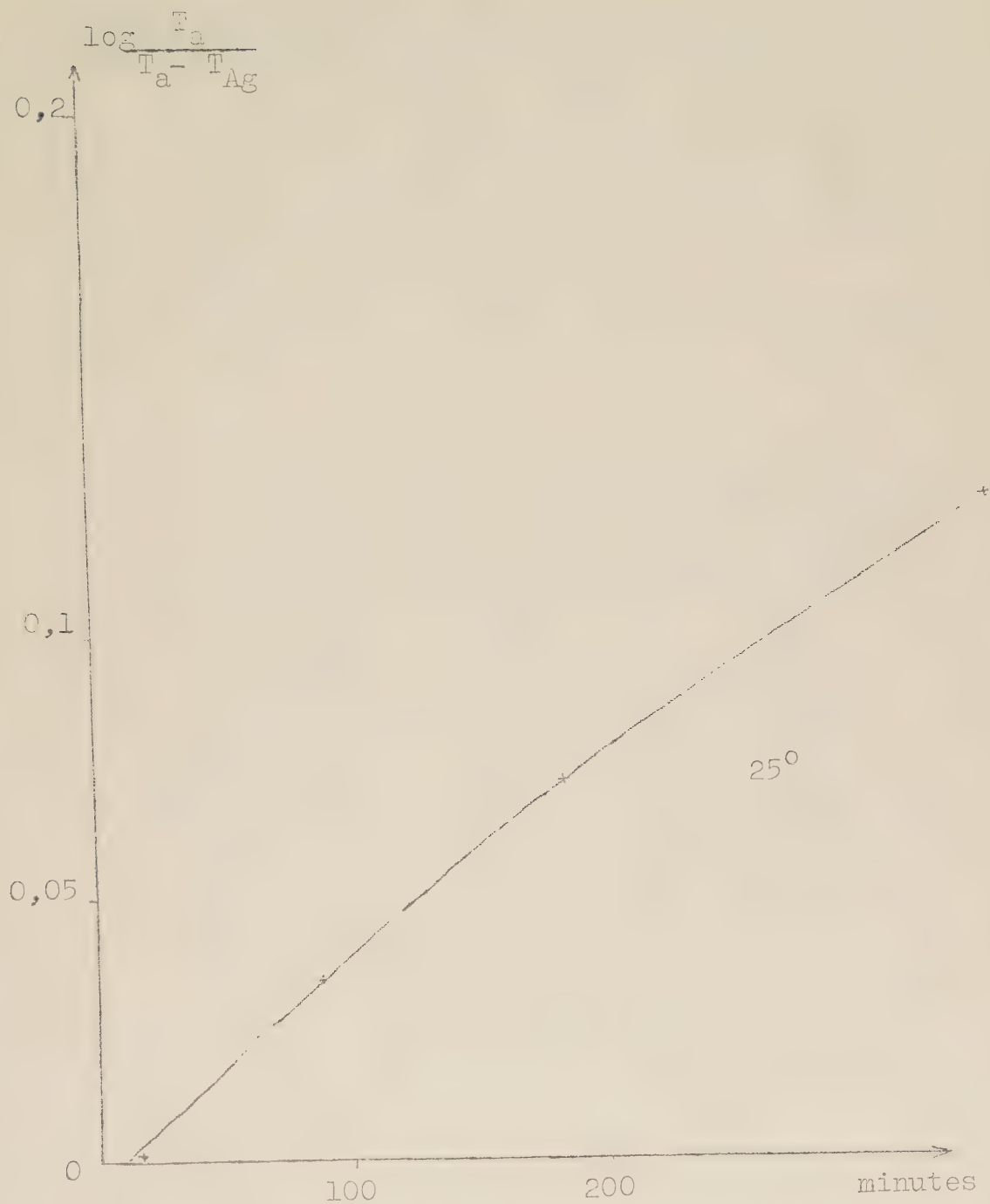


Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 12,76 \text{ cm}^3$ AgNO_3 0,0574 N

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g CO_3Na_2 10 H_2O

Volume d'eau : 20 cm^3

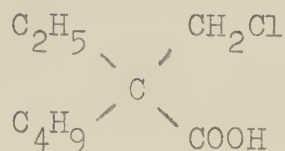
! t !	! T_{Ag} !	! K calc. min^{-1} !	! % acide transformé !
! !	! cm^3 !	! !	! !
! 19 mn !	! 0,40 !	! 0,001505 !	! 3,1 !
! 90 mn !	! 0,97 !	! 0,000908 !	! 7,6 !
! 182 mn !	! 1,85 !	! 0,000870 !	! 14,5 !
! 366 mn !	! 3,35 !	! 0,000840 !	! 26,3 !
! 1414 mn !	! 8,50 !	! 0,000780 !	! 66,7 !



Décomposition de $\text{ClCH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-COOH}$

Figure 5.

Acide α éthyl α butyl β chloropropionique



Poids d'acide : 0,100 g $T_a = 9,08$

Poids de carbonate de sodium : 0,300 g. $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Volume d'eau : 20 cm³

!	!	!	!	!
t	T_{Ag}	K calc. min ⁻¹	% acide transformé	!
!	cm ³	!	!	!
10 mn	1,00	0,0100	11	!
19 mn	1,70	0,0107	18,7	!
33 mn	2,84	0,0112	31,3	!
60 mn	4,20	0,0103	46,2	!
102 mn	5,56	0,096	61,2	!
120 mn	6,07	0,093	66,8	!

$$K_{\text{moy}} = 0,0102$$

$$T_{1/2} = 67 \text{ mn } 50 \text{ s}$$

CONCLUSIONS SUR LES CINÉTIQUES DE FORMATION DES β LACTONES

. ACIDES β BROMES

Les résultats expérimentaux précédents permettent de montrer que les réactions de formation des β lactones en solution aqueuse neutre ou faiblement alcaline



sont strictement irréversibles et du premier ordre. La vitesse de réaction augmente par ailleurs de façon paradoxale lorsque l'encombrement latéral augmente. La proportion de réaction secondaire



qui, pour certaines β lactones, telle que l'α éthyl β méthyl β propiolactone, atteint 70 % (21)(5) est ici très faible et pratiquement négligeable.

Une conséquence pratique qui découle de ces mesures est le mode opératoire de préparation de ces β lactones : la réaction sera effectuée à température ordinaire par agitation d'un mélange d'acide β bromé et d'une solution de carbonate de sodium en léger excès (10 %) durant un temps égal à 4 fois la période de demi-réaction $T_{1/2}$ (ce qui correspond à une transformation maximum de 93,75 %). La lactone formée sera extraite par un solvant organique non miscible à l'eau par exemple du chlorure de méthylène.

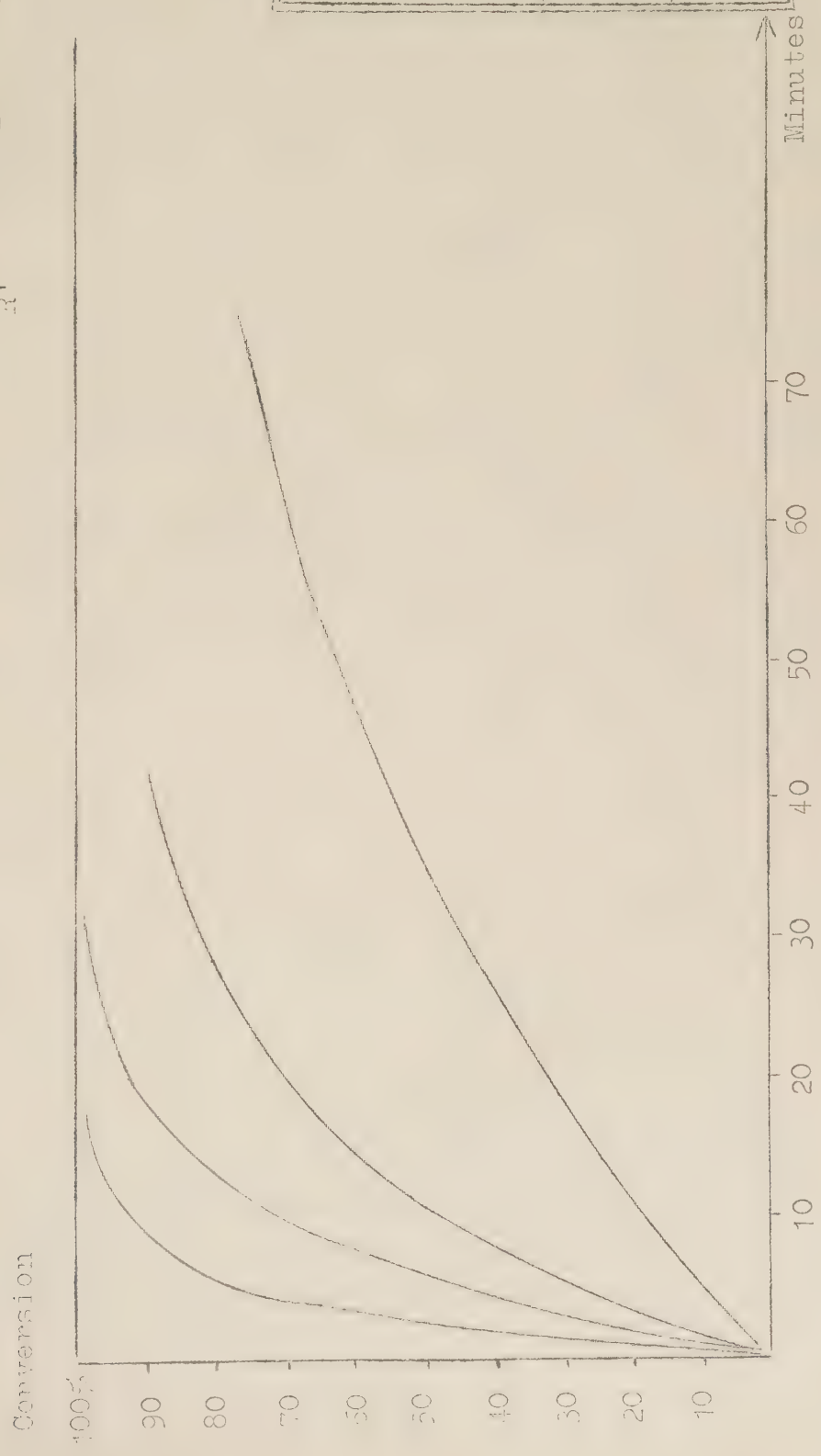
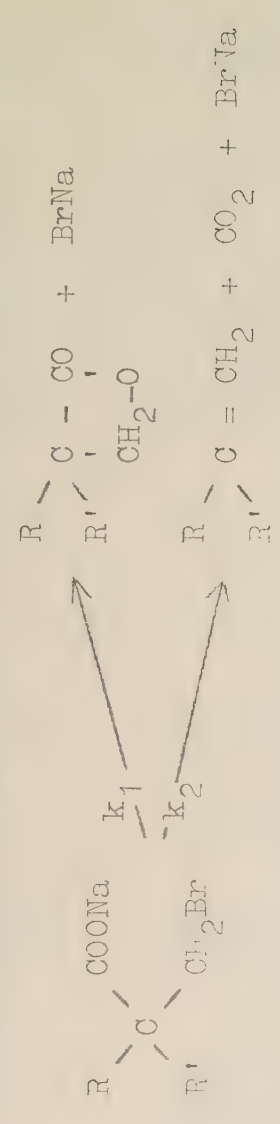


FIG. 5 - CINETIQUE DE DECOMPOSITION DES ACIDES β BROMES A 25.00

ACIDES β BROMES	$K = \frac{k_1 + k_2}{\text{min}^{-1}}$	$k_1 \text{ min}^{-1}$ $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} \diagdown \end{array} \text{O} + \text{BrNa}$	$k_2 \text{ min}^{-1}$ $\text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{BrNa}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,0195	0,0195	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,0602	0,0598	0,0004
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,124	0,123	0,0008
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,246	0,243	0,003

. ACIDES β CHLORES

L'étude des cinétiques de décomposition des acides β chlorés propioniques montre que dans ce cas la réaction d'hydrolyse devient importante. En effet, il n'est plus possible de trouver une valeur commune aux constantes de réaction pour les acides à décomposition lente (tel que l'acide $\alpha\alpha$ diméthyl β chloropropionique). Néanmoins les acides α éthyl α butyl et $\alpha\alpha$ diéthyl β chloropropioniques ont une vitesse de décomposition suffisante pour qu'il soit possible d'espérer préparer les β lactones correspondantes à partir de ces acides.

PARTIE II

POLYMERISATION DES BETA LACTONES

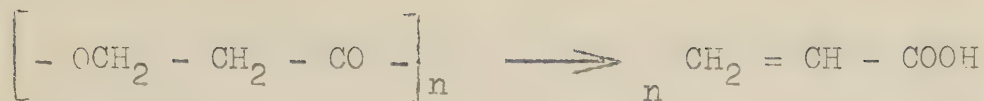
A - GENERALITES

La polymérisation des β lactones, notamment de la propiolactone, de la β butyrolactone et de la β isovalérolactone, a été étudiée dans les laboratoires de la Société Goodrich par J.E.JANSEN - T.C.GRESHAM et leurs collaborateurs (51).

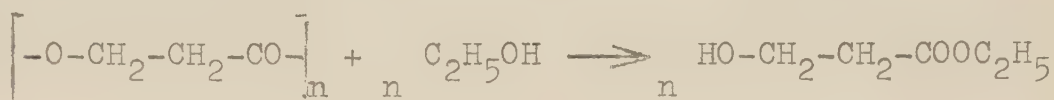


Elle s'effectue exothermiquement sous l'influence d'agents variés à caractère acide (acide sulfurique, chlorure ferrique) ou basique (amines, carbonate de potassium). On trouve sur ce sujet une bibliographie récente dans le livre "Organic Reactions" (8). Les polyesters ainsi préparés, généralement à température ordinaire, ou supérieure, présentent quatre caractéristiques :

- Leur masse moléculaire est peu élevée ; en particulier aucun d'eux n'est décrit comme apte à être façonné en masses plastiques, fibres textiles ou films doués de propriétés mécaniques satisfaisantes.
- Leur température de ramollissement est en général inférieure à 100°.
- Leur stabilité thermique est faible : la plupart de ces polymères se décomposent déjà lorsque l'on élève la température au-dessus de 150°, il se forme des acides éthyléniques. Le polymère de la β propiolactone conduit ainsi par chauffage en-dessous de 190° à l'acide acrylique monomère (52, 53) :



. Leur résistance aux agents chimiques, notamment aux agents d'hydrolyse est réduite. On a proposé (54, 55) par exemple de fabriquer les esters de l'acide β hydroxypropionique par alcoololyse des polymères de la propiolactone :



Comme, au contraire, le polyester résultant de la condensation de l'acide β hydroxypivalique possède un point de fusion élevé et une stabilité remarquable, il était intéressant d'étudier la polymérisation de la pivalolactone, qui doit conduire à une macromolécule de même motif structural :



et d'autres β propiolactones disubstituées en alpha.

S.M.HAGMAN (21) avait déjà remarqué que la β pivalolactone abandonnée à la température ordinaire dans un flacon bouché et en l'absence de tout corps pouvant être considéré comme catalyseur déposait peu à peu des flocons de polymères, aussi cet auteur conseillait-il de stocker ce monomère en glacière et à l'obscurité. Ce n'est toutefois que très récemment que la polymérisation systématique de la β pivalolactone a été entreprise simultanément et indépendamment par les laboratoires des Imperial Chemical Industries Ltd en Angleterre (56) et par les laboratoires de Kodak-Pathé en France.

La polymérisation des β propiolactones peut être effectuée par les mêmes catalyseurs que pour les autres β lactones citées plus haut. Toutefois, en prenant quelques précautions concernant la pureté du monomère, l'absence d'eau, ainsi qu'en travaillant éventuellement à basse température, il est possible d'obtenir des polyesters de masse moléculaire beaucoup plus élevée que celle des polyesters dérivés de β lactones, décrits par J.JANSEN et T.GRESHAM (51, 52, 53).

B - POLYMERISATION DE LA PIVALOLACTONE
EN PRESENCE DE CATALYSEURS ACIDES

Un certain nombre de polymérisations de pivalolactone en présence de catalyseurs acides (type Friedel-Crafts) à basse température et en présence d'un solvant ont été effectuées. La polymérisation doit s'effectuer vraisemblablement selon un mécanisme ionique (57, 58, 59). Les essais ont porté sur l'influence du solvant et des catalyseurs. Les règles généralement admises pour les polymérisations cationiques indiquent que la masse moléculaire du produit obtenu est d'autant plus élevée que la température de polymérisation a été basse : nous avons utilisé des solvants ne provoquant pas de réactions secondaires et possédant des points d'ébullition relativement bas : c'est le cas des dérivés chlorés ou chloro-fluorés du méthane.

Parmi les catalyseurs essayés : SbCl_5 , $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, H_2SO_4 , SnCl_4 , FeCl_3 , Cl_2Zn , AlCl_3 , TiCl_4 , CF_3COOH , seuls les deux premiers donnent, d'une manière reproductible et avec une vitesse acceptable, des polymères de masse moléculaire relativement élevée.

Les principes généraux des réactions de polymérisation de monomères cycliques à basse température ont été exposés dans un article de FARTHING sur la polymérisation des oxacyclobutanes (voir photo de l'appareil utilisé) (60) (fig. 7).

SOLVANTS	CATALYSEURS	TEMPÉ- RATURE	DURÉE	FUSION DU POLYMERÉ	RENDEMENT EN POLYMERÉ	VISCOSITÉ INTRIN- SÈQUE
		°	h	°	%	
Fréon 20 v. CH ₃ Cl 1 v.	BF ₃ 3 %	- 40	21	222	80	0,21 {phénol 60 {CCl ₄ 40
CH ₃ Cl	SbCl ₅ 2,5 %	- 24	17	211	95	0,30
Butane	SbCl ₅ 0,16 %	0	19	220	20	0,20
CH ₃ Cl	BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O	- 24	20	215	40	0,18

En conclusion, il semble que les polymérisations de la pivalolactone en milieu acide conduisent à des polymères de masse moléculaire relativement peu élevée.

APPAREIL DE POLYMERISATION A BASSE TEMPERATURE;

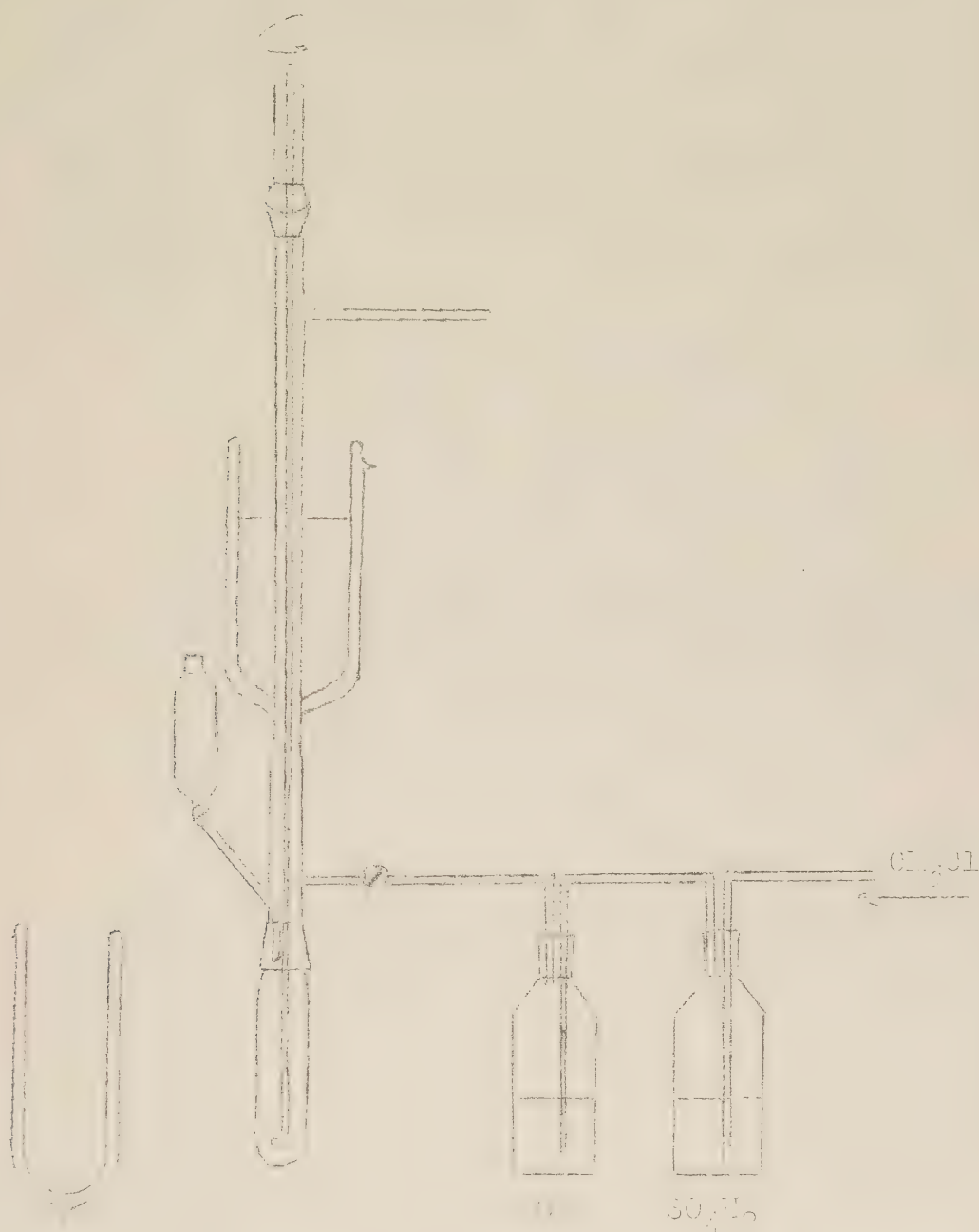


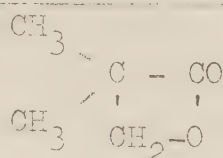
Figure 7.

C - POLYMERISATION DES LACTONES EN PRESENCE DE CATALYSEURS BASIQUES

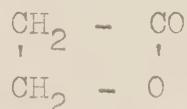
Le principe de la polymérisation des β lactones par des agents alcalins a été décrit par GRESHAM et JANSEN et dans un brevet récent des I.C.I. (56) sans toutefois que le mécanisme en soit précisé. Nos études, entreprises avant la publication de ce brevet, ont porté sur :

- 1 - Mécanisme de polymérisation des β lactones
- 2 - Techniques de polymérisation
- 3 - Propriétés des polyesters obtenus

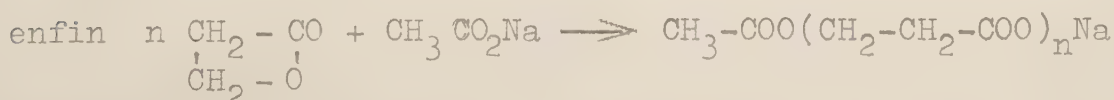
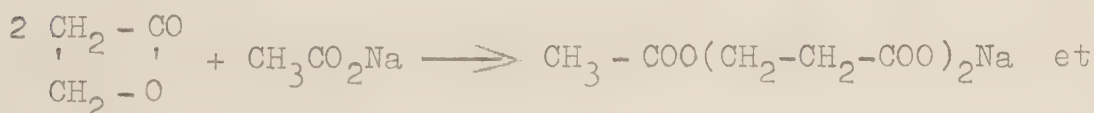
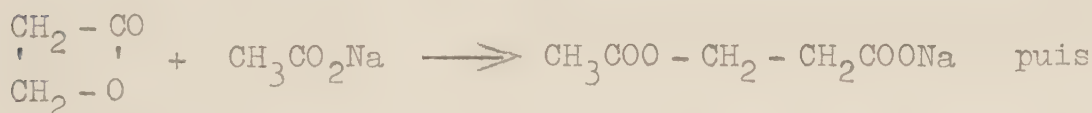
1 - MECANISME DE POLYMERISATION DE LA PIVALOLACTONE



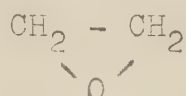
Jusqu'à présent aucune étude sur la cinétique de polymérisation des β propiolactones n'a été effectuée. Cependant dans le cas de la β propiolactone non substituée :



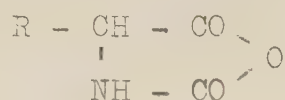
T.L.GRESHAM et J.E.JANSEN (54) signalent la formation de composés du type suivant :



Il est possible de penser qu'il s'agit dans ce cas d'un mécanisme du type polyaddition (ou "polycondensation du 2ème type") tel qu'on le rencontre pour l'oxyde d'éthylène

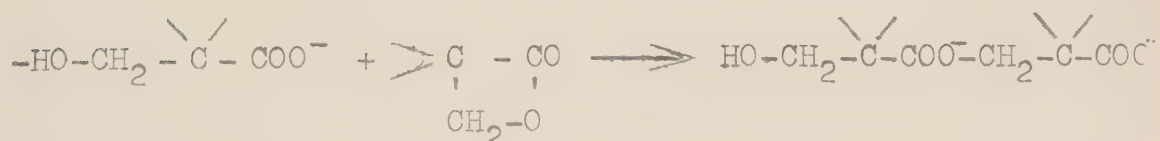
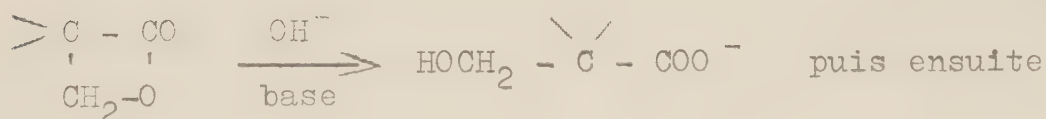


ou les anhydrides de Leuchs (oxazolidines diones)



Les β propiolactones dont les préparations ont été décrites précédemment se polymérisent en présence des bases suivantes : potasse, sodium métallique, hexaméthylène tétramine, pipéridine, triéthylamine, amidure de sodium, allylamine, isopropylamine, phosphate trisodique, aluminate de sodium, conine ($\propto$ propyl pipéridine), diméthyl benzyl amine, chlorure de triméthyl benzyl ammonium en solution aqueuse, ...

D'une façon générale, les bases fortes initient la polymérisation. On peut donc penser qu'en présence de bases et de traces d'eau les réactions suivantes se produisent :



et ainsi de suite pour aboutir à un polymère de formule



n'a pas pu être résolu.

Il est vraisemblable que la coupure s'effectue selon le premier schéma.

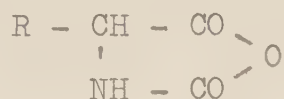
a) Etude théorique de la polyaddition

Les considérations théoriques sur la cinétique de polyaddition comprendront :

- α) Définition et caractéristiques d'une polyaddition.
- β) Etude théorique de la vitesse de réaction, comprenant les principaux cas particuliers.
- γ) Etude théorique de la distribution des masses moléculaires.

L'étude de la polymérisation par ouverture de cycles a été jusqu'à présent peu étudiée. Il n'existe que peu de références dans la littérature :

- . Distribution des masses moléculaires des polymères d'oxyde d'éthylène (62, 63).
- . Cinétique de polymérisation des anhydrides de Leuchs (oxazolidine diones) (64, 65, 66, 67, 68)



- . Cinétique théorique de la polyaddition ou "polycondensation du 2ème type".
Nous avons repris ici la théorie de E.BAUER et M.MAGAT (69).

α) Généralités - Définition d'une polyaddition

A côté des deux mécanismes de formation de hauts polymères bien connus de polycondensation et de polymérisation radicalaire ou ionique il en existe un troisième appelé polyaddition. Nous préférons employer la terminologie de polyaddition au lieu de "polycondensation du 2ème type", le terme polyaddition illustrant mieux le mécanisme de la réaction par additions successives de cycles.

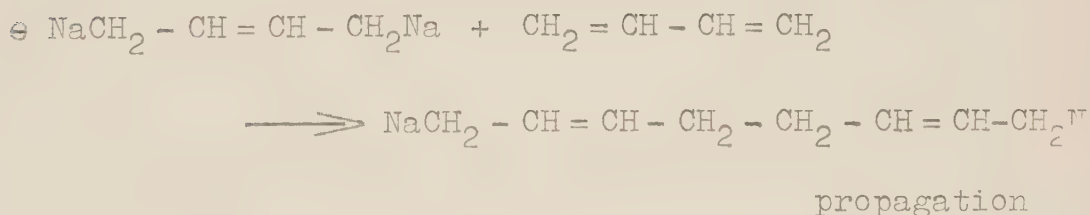
Selon ce mécanisme se polymérisent l'oxyde d'éthylène, les anhydrides de Leuchs, le butadiène par le sodium. Le tableau suivant montre la différence qui existe entre ces 3 mécanismes

Polymérisation radicalaire ou ionique	Polycondensation	Polyaddition
Réaction de terminaison	Pas de réaction de terminaison	Pas de réaction de terminaison
Réactions d'amorçage et de propagation différentes	Pas de différence entre amorçage et propagation	Réaction d'amorçage différente de la propagation
Le nombre de centres actifs reste constant ou augmente	Décroissance du nombre de fonctions réactives	Le nombre de centres actifs reste constant ou augmente
Réactions entre "x mères" impossibles	Possibilités de réactions entre chaînes de "x mères"	Réactions entre "x mères" impossibles
Jamais d'élimination de petites molécules	Élimination de petites molécules (souvent).	Pas d'élimina- tion de petites molécules (autres que CO ₂ et SO ₂)

- La polyaddition ou "polycondensation du 2ème type" débute donc par une réaction d'amorçage distincte de la réaction de propagation, ce qui la différencie de la polycondensation ordinaire. Cette réaction donne non pas des radicaux libres ou des ions à la différence de la polymérisation par addition (vinyliques ou autres) mais des molécules ordinaires possédant un groupement réactif, constituées en général par la combinaison du monomère et du catalyseur. Il en résulte l'absence de terminaison.
- La propagation se fait uniquement par addition de monomères (il n'y a pas de réaction entre chaînes). La réaction s'arrête donc quand le monomère est épuisé et reprend spontanément avec la même vitesse quand de nouvelles molécules de monomères (identiques ou différents) sont ajoutées.

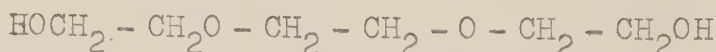
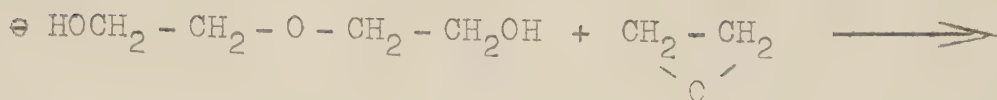
- Exemples -

• Butadiène



Les chaînes croissent ainsi indéfiniment.

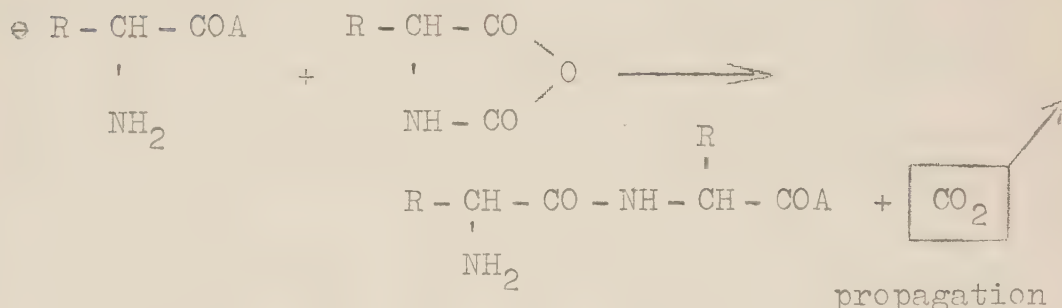
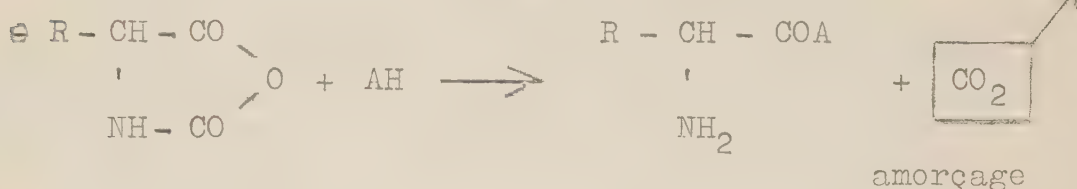
- Il en est de même pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène en présence de glycol par exemple.



propagation

- Les anhydrides de Leuchs (anhydrides de carboxymino-acides) permettent d'obtenir des polypeptides selon ce mécanisme avec élimination de molécules de gaz carbonique.

(Schéma simplifié)



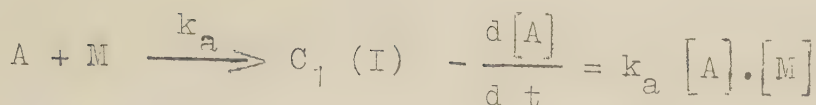
3) Etude théorique de la vitesse de réaction (69)

(E.BAUER - M.MAGAT)

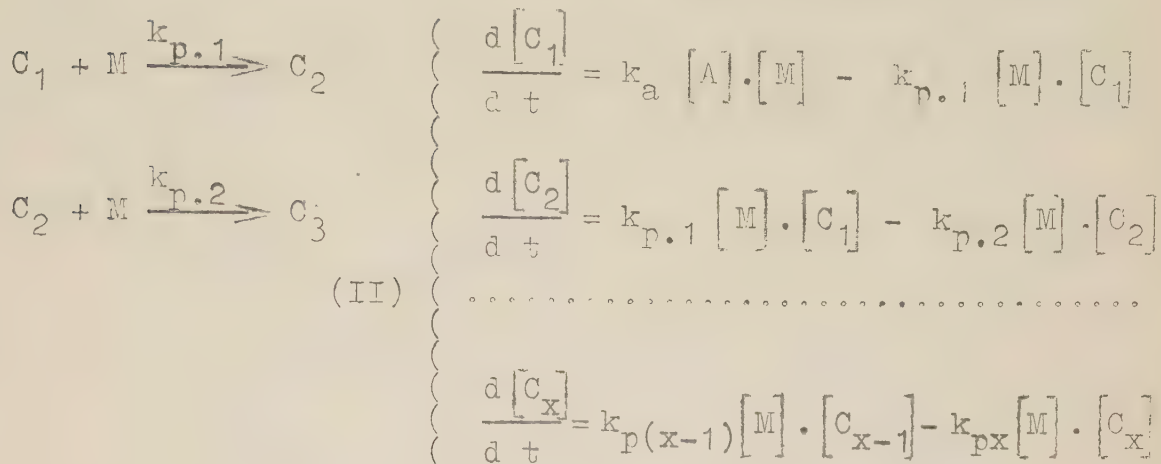
Désignons par A le catalyseur, par M le monomère et par C₁ C₂ C₃ ... les chaînes de polymères contenant 1, 2, 3 ... molécules de monomères. Nous avons les équations suivantes :

../..

Vitesse de disparition du catalyseur :



Vitesse de formation des chaînes :



Si, comme il est habituel la constante de vitesse de propagation k_{px} est supposée indépendante du poids moléculaire, les équations (II) deviennent :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[C_1]}{dt} &= [k_a [A] - k_p [C_1]] [M] \\ \frac{d[C_x]}{dt} &= [k_p [C_{x-1}] - [C_x]] [M] \end{aligned} \right.$$

Le monomère disparaît par combinaison avec le catalyseur, ainsi que par réaction avec chacun des "x mères". Il vient :

$$\text{(III a)} \quad - \frac{d[M]}{dt} = k_a [A] \cdot [M] + k_p [M] \cdot [C_1 + C_2 + \dots]$$

Toutes les chaînes contiennent un fragment de catalyseur A. Si $[A_0]$ est la concentration initiale de molécules de catalyseur et $[A]$ la concentration à l'instant t , le nombre de chaînes

$$[C_1 + C_2 + \dots] = [A_0 - A]$$

$$(III\ b) \quad d'o\grave{u} \quad -\frac{d[M]}{dt} = k_a [A] \cdot [M] + k_p [A_0 - A] \cdot [M]$$

ou encore :

$$(IV) \quad \begin{cases} -\frac{d[M]}{dt} = k_a - k_p [A] \cdot [M] + k_p [M] \cdot [A_0] \\ -\frac{d[A]}{dt} = k_a [A] \cdot [M] \end{cases}$$

Ce système de deux équations simultanées doit donner la vitesse de disparition du monomère.

Malheureusement ce système ne peut se résoudre que dans le cas particulier où $k_p = k_a$

Dans le cas général deux méthodes de calcul sont utilisées :

- La méthode de W.CHALLERS (70) H.DOSTAL, M. MARK (71) qui consiste à définir un temps auxiliaire de la réaction "Z" tel que $dZ = Mdt$.
- La méthode d'intégration numérique de S.G.WALEY-J.WATSON (64) qui donne

$$(V) \quad [M_0 - M] = [A_0 - A] + \frac{k_p}{k_a} \left[[A] - [A_0] \left[1 + \text{Log} \frac{[A]}{[A_0]} \right] \right]$$

Cette équation permet de connaître pour un rapport k_p/k_a donné (rapport des constantes de vitesse de réaction de propagation et d'amorçage) la quantité de monomère disparue correspondant à une consommation déterminée de catalyseur.

Il est possible ainsi de tracer les courbes pour différentes concentrations de catalyseur et différentes valeurs du rapport k_p/k_a (fig. 8 et 9) (69).

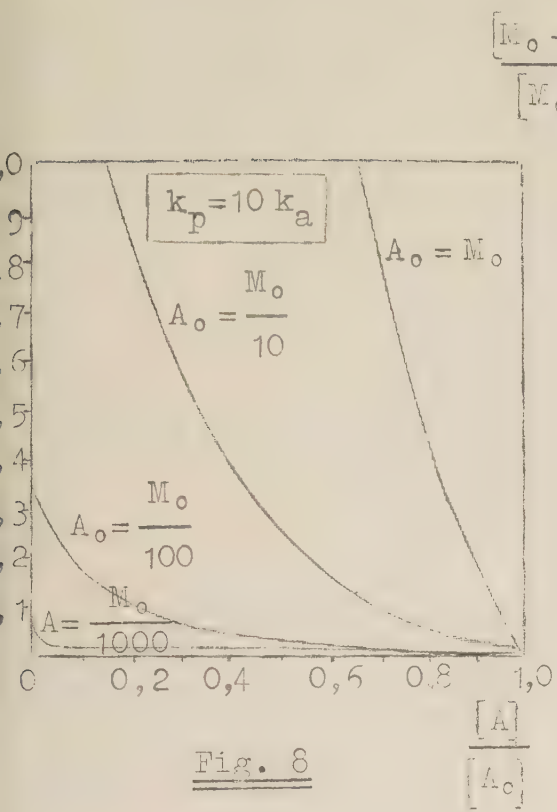


Fig. 8

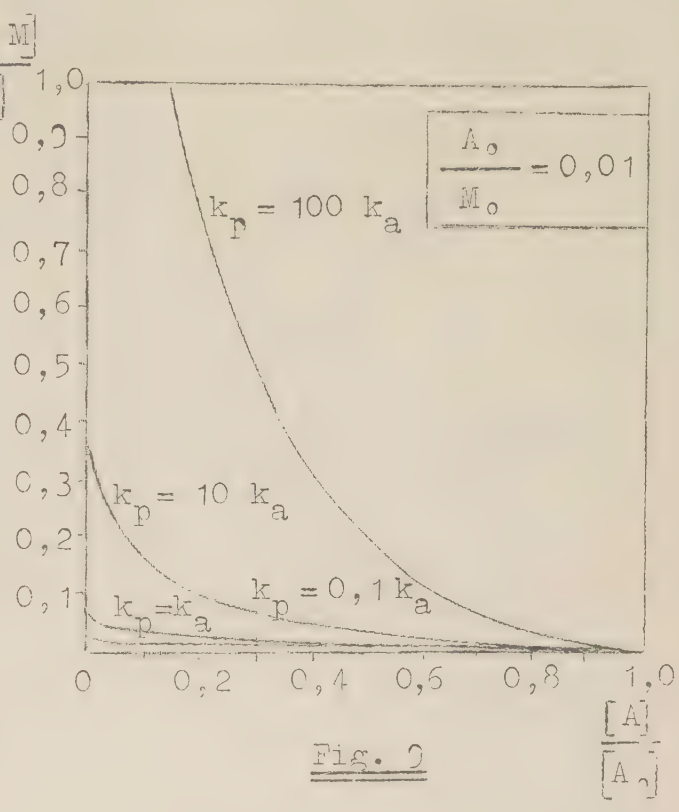


Fig. 9

Relation entre la consommation du monomère M et la consommation du catalyseur A pour différentes concentrations du catalyseur et $k_p/k_a = 10$.

Relation entre la consommation du monomère M et la consommation du catalyseur A.

Maximum de vitesse

La figure 10 donne la vitesse de disparition du monomère en fonction de $[M_0 - M]$ pour deux rapports différents de k_p/k_a . On en déduit les courbes "c" et "d" de la figure 11 qui représentent $M_0 - M$ (quantité de monomère consommé en fonction du temps).

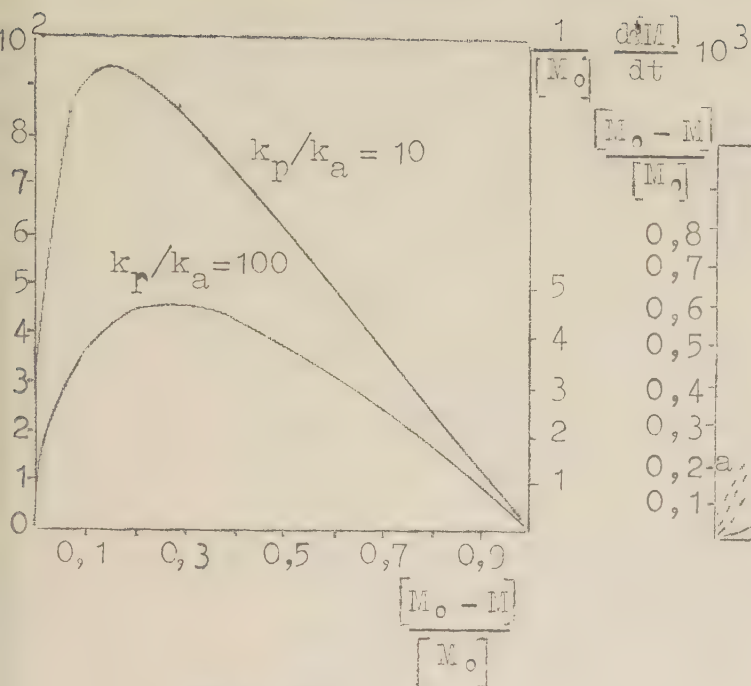


Fig. 10

Vitesse de disparition du monomère en fonction de la fraction du monomère consommé pour différents rapports k_p/k_a

Echelle de gauche pour $k_p/k_a = 10$

Echelle de droite pour $k_p/k_a = 100$

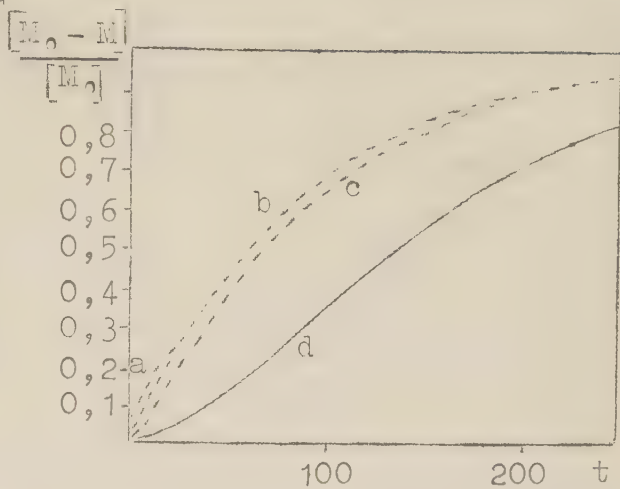


Fig. 11

- a : $k_p < k_a$
- b : $k_p = k_a$
- c : $k_p = 10 k_a$
- d : $k_p = 100 k_a$

La quantité du monomère consommé en fonction du temps pour différents rapports k_p/k_a

$M_0 = 11 \text{ mol/l}$; $A_0/M_0 = 1/100$
 $k_p = 0,1 \text{ mol/l/t}$

Ces courbes ont des formes en S dont le point d'inflexion est d'autant plus reculé dans le temps que k_p/k_a est plus grand. Ce point d'inflexion correspond à la vitesse de réaction maximum dont la position et la valeur sont données par (IV) (page 61) et par :

$$(VI) \quad \frac{d^2[M]}{dt^2} = 0$$

Si la première équation (IV) est différenciée et le résultat introduit dans (VI) on obtient pour $[M]_m$ (concentration correspondant au maximum de vitesse)

$$(VII) \quad [M]_m = \frac{[(k_a - k_p)[A] + k_p[A_0]]^2}{(k_p - k_a)k_a[A]}$$

d'où

$$(VIII) \quad \frac{d[M]}{dt} = \frac{\left[\frac{k_p}{k_a} [A_0 - A] + [A] \right]^3}{\left[\frac{k_p}{k_a} - 1 \right] [A]} \cdot k_a$$

Il n'existe de point d'inflexion avec maximum de vitesse de réaction que si $k_p/k_a > 1$.

Conclusions sur les vitesses de réaction

Ces calculs montrent que les mesures :

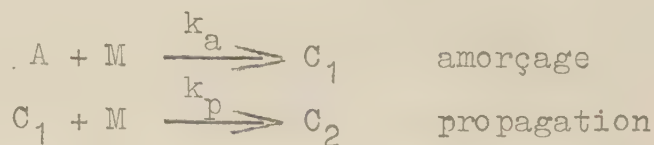
- des quantités de monomère et de catalyseur consommées à un instant quelconque (équation V)
- de la vitesse maximum de disparition du monomère (équation VIII)
- de $[A]$ à l'instant où cette vitesse est maximum

permettent de déterminer les constantes de vitesse k_a et k_p , et que la détermination théorique de la cinétique de réaction n'est possible que dans deux cas particuliers, lorsque :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bullet \quad k_p = k_a \longrightarrow [M] = [M_0] e^{-k_p[A_0]t} \\ \bullet \quad \text{et } \frac{k_p}{k_a} < 10 \quad \text{Log } \frac{[M]}{[M_0]} = \left(\frac{k_p}{k_a} - 1 \right) \frac{[A_0]}{[M_0]} (e^{-k_a[M_0]t} - 1) + k_p[A_0]t \end{array} \right.$$

- Remarque -

Il existe un autre cas particulier où l'étude cinétique d'une telle polyaddition est plus simple. L'étude des polymères de β lactone peut rentrer précisément dans ce cas. En effet nous avons supposé que les deux stades amorçage et propagation avaient effectivement lieu.



S'il est possible de supprimer le premier stade en utilisant comme initiateur le composé C_1 préparé par une autre méthode, le raisonnement devient plus simple. Toutes les chaînes croissent alors en même temps. Le nombre de chaînes est donc égal au nombre de molécules d'initiateur C_1 mises en jeu, donc l'équation (III a) devient :

$$(IX) \quad -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \cdot [C_0]$$

$[C_0]$ représente la concentration molaire initiale de l'initiateur $[C_1]$, c'est-à-dire que $[M] = [M_0] e^{-k_p [C_0] t}$ (X)

L'étude de ce système est donc par conséquent très simplifiée, il suffit de déterminer la disparition du monomère en fonction du temps.

Une telle étude a été faite par S.G.WALEY (64) dans le cas d'anhydrides de Leuchs (oxazolidine diones)



Cet auteur a montré que les $k_{p1}, k_{p2} \dots k_{px}$ étaient identiques vérifiant ainsi l'hypothèse de l'indépendance de la vitesse de propagation vis à vis du degré de polymérisation.

- Remarque -

Dans le cas particulier où l'amorçage est réalisé à l'aide d'un prépolymère, l'étude de l'influence de la température sur la masse moléculaire peut être effectuée. En effet, la constante de vitesse k_p est de la forme :

$$(Equation d'Arrhenius) \quad \underline{k_p = S \cdot e^{-E/RT}}$$

S = constante

E = énergie d'activation de la réaction

T = température absolue

R = constante universelle des gaz
= 1,987 cal/mole/°C

Pour ces réactions de propagation $E \simeq +6$ à 10 Kca, donc si la température augmente E/RT diminue et k_p augmente ce qui signifie que la vitesse de disparition du monomère augmente avec la température.

Si, pour des essais effectués à diverses températures, le nombre de chaînes (ou le nombre de molécules d'initiateur C_1) est le même, au bout d'un certain temps, chaque chaîne contiendra d'autant plus de motifs monomère que la vitesse de disparition de celui-ci sera plus élevée, autrement dit la masse moléculaire du polymère doit augmenter avec la température (toutes autres proportions égales).

8) Distribution des masses moléculaires

. Dans le cas particulier où la réaction d'amorçage a déjà eu lieu, ce qui constitue le cas le plus simple, et où l'on considère la production de chaînes partant de molécules monomères et de molécules C_1 (formées d'une molécule de monomère accrochée à une molécule de catalyseur), FLORY a calculé la distribution des degrés de polymérisation (62).

La vitesse de réaction ne dépend que de la constante de propagation ; le nombre de chaînes croissantes est constant et égal au nombre de molécules du catalyseur A_0 . Le nombre moyen de molécules de monomères par chaîne $\bar{V}$, est donné par le nombre de molécules de monomères consommées divisé par le nombre de chaînes A_0 .

$$(XI) \quad \bar{V} = \frac{[M_0 - M]}{[A_0]}$$

et le degré de polymérisation moyen $\overline{DP} = \bar{V} + 1$

Il faut ajouter en effet aux molécules de monomère, 1 molécule de catalyseur. La distribution des poids moléculaires est déterminée par la relation

$$(XII) \quad \frac{C_x}{\sum C_x} = \frac{e^{-\bar{V}} \cdot \bar{V}^x}{(x-1)!}$$

C'est une distribution de POISSON autour de $\bar{V}$.

Pour un degré de polymérisation identique, la distribution est beaucoup plus serrée que dans les cas de polycondensation proprement dite et de polymérisation par radicaux libres. Cette distribution est symétrique et d'autant plus serrée que le poids moléculaire augmente (fig. 5).

Le même résultat se retrouve si $k_a \geq k_p$ car toutes les chaînes commencent à croître en même temps.

. Cas général

Il faut utiliser dans ce cas le "temps auxiliaire" Z défini précédemment (page 61). Le raisonnement est plus compliqué. Tous calculs faits, la loi de distribution des degrés de polymérisation est la suivante :

$$[) \frac{C_x}{\sum C_x} = \frac{1}{1 - e^{-k_a Z}} \left[\frac{k_p}{k_p - k_a} \right]^{x-1} \cdot \left[\frac{k_a}{k_p - k_a} \right] \cdot \left[e^{-k_a Z} - e^{-k_p Z} \sum_{0}^{x-1} Z^x \frac{(k_p - k_a)^x}{x!} \right]$$

La figure 12 donne les distributions en poids $\frac{x C_x}{\sum x C_x} = f(x)$ pour $k_p Z = 80$ et les rapports $k_p/k_a = 10$ et $k_p/k_a = 100$

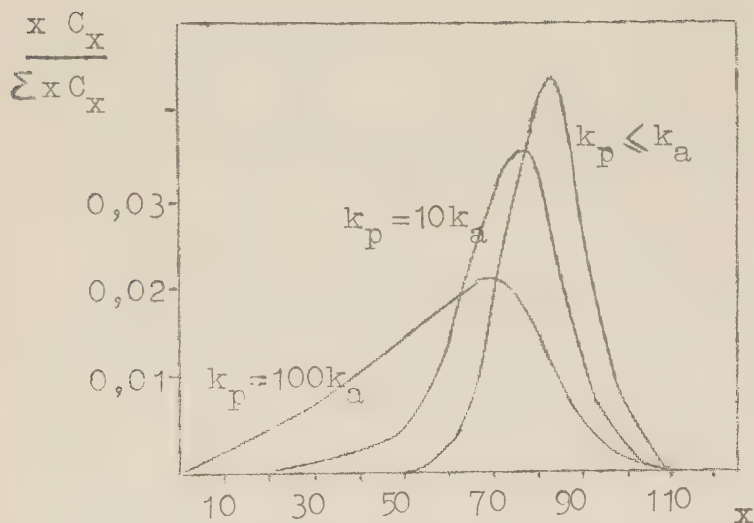


Figure 12

La distribution des masses moléculaires devient dissymétrique et s'étale vers les faibles masses moléculaires tout en restant assez étroite vers les masses moléculaires élevées.

La figure 13 montre la variation de cette distribution avec le progrès de la réaction.

Si la durée augmente, l'échelonnement des poids moléculaires devient plus grand.

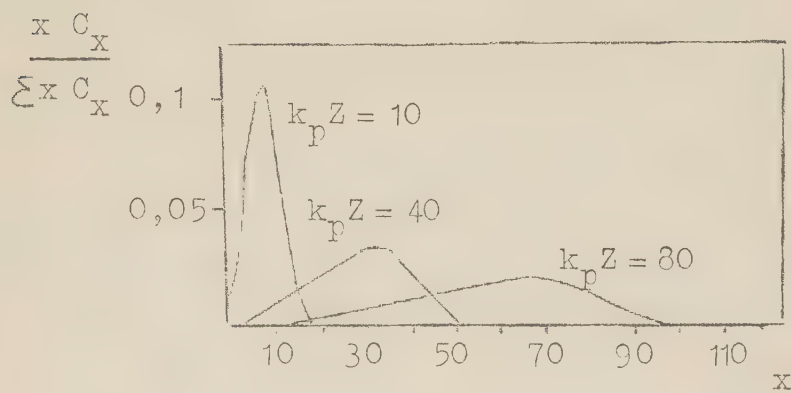


Figure 13

b) Résultats expérimentaux

α) Monomères autres que les β -propiolactones

Il n'existe que peu de résultats expérimentaux concernant ce mécanisme. Les seules mesures publiées concernent la polymérisation des anhydrides de Leuchs et celle du butadiène.

. Anhydrides de Leuchs

Des études très récentes (66, 67, 68) par spectrographie infra-rouge ont mis en évidence un mécanisme de polyaddition perturbée cependant par des réactions secondaires qui affectent la réaction de propagation.

. Butadiène

La cinétique de polymérisation étudiée par ABKIN et MEDVEDEV (72) met en évidence l'absence de réaction de terminaison. La courbe exprimant les variations du taux de conversion en fonction du temps présente un point d'inflexion comme prévu par la théorie. La distribution des poids moléculaires expérimentale déterminée par J.J.ZHUKOV (73) correspond bien aux résultats théoriques examinés plus haut.

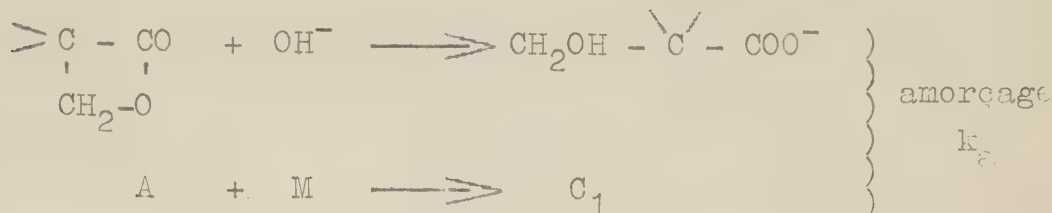
β) Polymérisation de la pivalolactone

Cette étude comprendra deux parties :

- . Preuves du mécanisme de polymérisation.
- . Détermination des constantes de polymérisation.

. Preuves du mécanisme de polymérisation

* Tous les composés alcalins sont susceptibles d'initier la polymérisation des β lactones. Cette remarque permet d'imaginer un premier stade de la réaction :

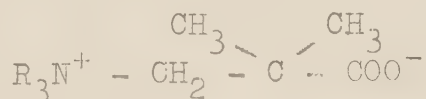


Les essais d'isolement du premier stade (c'est-à-dire des sels de l'acide hydroxypivalique) ont échoué car comme nous le verrons plus loin la vitesse de propagation des chaînes est bien supérieure à la vitesse d'amorçage et par conséquent dès qu'il se forme un peu de sel de l'acide hydroxypivalique en présence de lactone la polymérisation s'effectue immédiatement.

* L'action des amines tertiaires sur la β propiolactone conduit à la formation de bétaines (54) :



Par analogie, en présence d'amines tertiaires et de pivalolactone, il peut se former une bétaine :



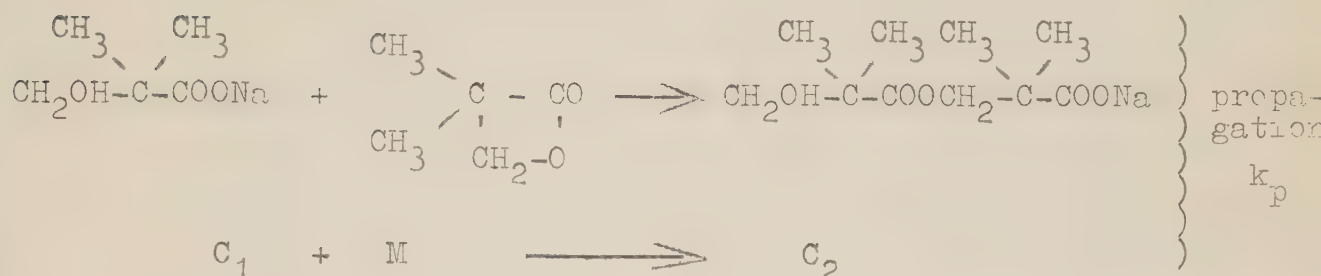
qui constitue le véritable initiateur de la polymérisation. En fait cette bétaine n'a pas pu être isolée.

* Si ce mécanisme d'amorçage est exact la polymérisation doit pouvoir se faire lorsque la lactone est mise en présence du sel de l'acide hydroxypivalique



préparé par un autre procédé. C'est ce qui est vérifié par la polymérisation de pivalolactone en présence d'hydroxy-pivalate de sodium de plomb, de zinc, ou de sels de composition voisine, acétate de sodium de zinc, de plomb, succinate de sodium, acrylate de sodium.

- Exemple -

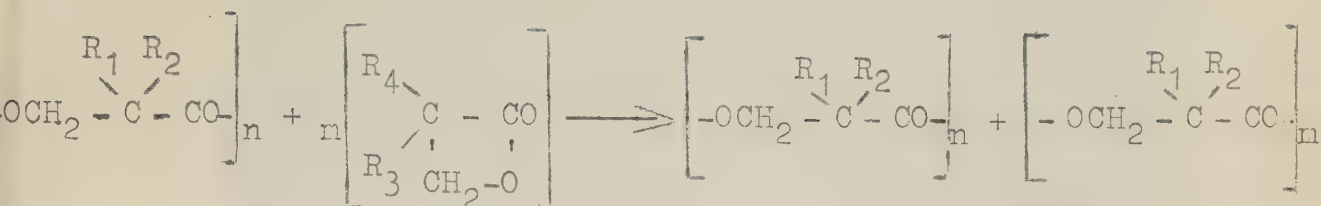


En fait ces réactions sont plus lentes que les précédentes car ces initiateurs de polymérisation sont très peu solubles dans le milieu de polymérisation.

* Une polyaddition est caractérisée par l'absence de réaction de terminaison.

. Dans le cas des polymérisations de lactones, la polymérisation ne s'arrête que lorsqu'il n'y a plus de monomère (taux de conversion de 100 %) et reprend par addition de nouvelles quantités de monomère sans initiateur. Il est possible par conséquent d'aboutir à des masses moléculaires très élevées.

. La polymérisation reprend aussi par addition du monomère à un polymère de diméthyl propiolactone purifié par dissolution et reprécipitation. Il en sera de même lorsqu'un polymère d'une bêta lactone sera réajouté à une autre bêta lactone (monomère).

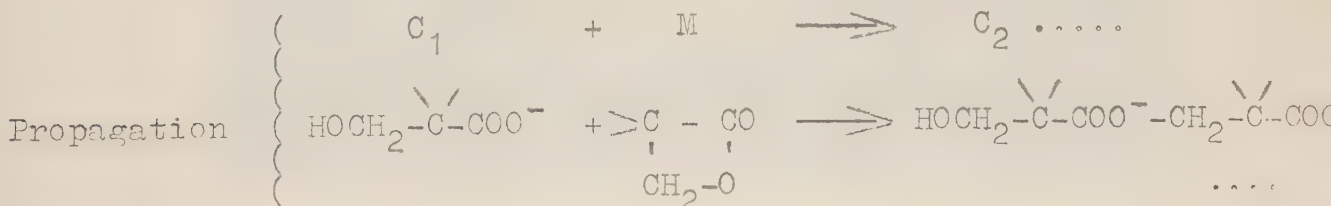
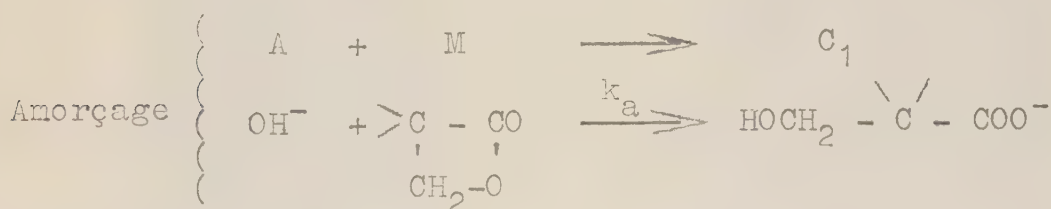


R_1 et R_2 différents de R_3 et R_4

Cette copolymérisation peut s'effectuer à partir de polymères, soit en poudre, soit en film (fig.14). Cette propriété est d'ailleurs assez caractéristique des polyadditions : c'est le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose, des anhydrides de Leuchs sur des polymères différents contenant des groupes aminiques, primaires ou secondaires (exemple : polystyrène terminé par un groupement $-\text{NH}_2$) (74).

- Conclusion -

Tous ces résultats bien que qualitatifs permettent d'identifier le mécanisme de polymérisation des béta propiolactones à la polyaddition.



caractérisées chacune par une constante de réaction.

.../...



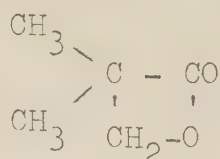
Figure 14. Greffe de diméthyl β propiolactone sur un polymère d'éthyl butyl β propiolactone.

Cette étude a été effectuée selon deux procédés :

* Polyaddition en masse.

* Polyaddition en solution.

* Polyaddition en masse de la diméthyl propiolactone



L'étude de l'influence de la température et de la concentration du catalyseur sur le degré de polymérisation, et la variation du taux de conversion en fonction du temps pour diverses concentrations de catalyseur a été effectuée.

- Température -

- Concentration de catalyseur et degré de polymérisation -

- Proportion de catalyseur -

L'étude de la proportion de catalyseur joue un rôle important dans la détermination du mécanisme.

En effet s'il s'agit d'une polymérisation "anionique" (puisque nous nous trouvons en présence de bases) le degré de polymérisation selon PEPPER D.C. (75) ne dépend pas de la proportion du catalyseur mais la cinétique de polymérisation en dépend.

$$\begin{array}{ll} \text{DP} = K' [\text{M}] & \text{M} = \text{monomère} \\ \text{vitesse} = K [\text{M}]^2 [\text{C}] & \text{C} = \text{catalyseur} \end{array}$$

Dans le cas d'une polyaddition, il a été montré (pages 60 et 65) que le nombre de chaînes formées est donné uniquement par le nombre de molécules de catalyseur mises en jeu. Donc le degré de polymérisation sera d'autant plus élevé qu'il y aura moins de catalyseur.

../..

Il faut employer une solution de catalyseur (triéthylamine anhydre) dans le monomère (pivalolactone) diluée avec du monomère à l'aide d'une micro-burette de précision. En opérant rapidement à la température ordinaire aucune polymérisation immédiate de ces solutions n'est observable. Les essais ont été conduits en même temps à 60° durant 70 heures, sur des prises de 3 cm³ exactement de chacune des solutions. Après extraction au chlorure de méthylène et dissolution dans l'acide trifluoroacétique les viscosités intrinsèques des polymères ont été mesurées dans ce solvant à 25°.

Proportion de catalyseur g%	2	1	0,1	0,01 0,02
Viscosité intrinsèque à 25° dans CF ₃ COOH	0,96	1,16	4,3	7

La viscosité intrinsèque du polymère, c'est-à-dire sa masse moléculaire, varie en raison inverse de la concentration de catalyseur, ce qui confirme le mécanisme de polyaddition.

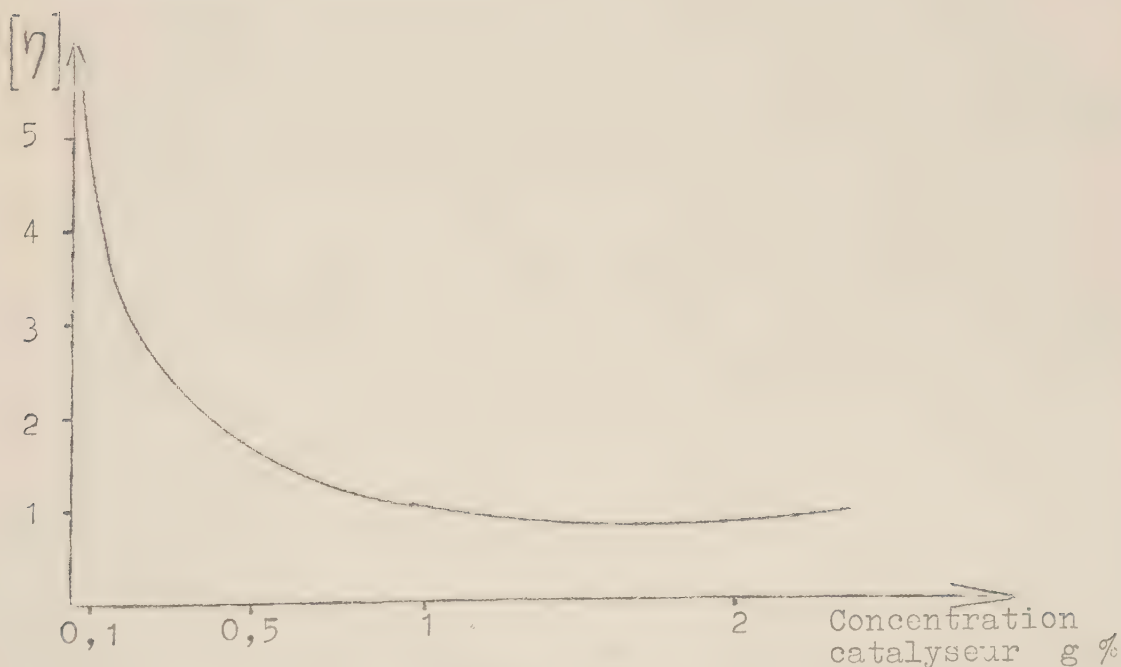


Figure 15

• Influence de la température de polyaddition

Les essais ont été effectués dans des conditions identiques de durée et de proportion de catalyseur pour des températures comprises entre 25° et 70°. Les viscosités intrinsèques $[\eta]_i$ des polymères obtenus ont été déterminées à 25° dans l'acide trifluoroacétique.

a) 1 % catalyseur
88 heures

b) 0,42 % catalyseur
100 heures

Viscosité intrinsèque	Température
1,40	35°
1,72	50°
1,82	70°

Viscosité intrinsèque	Température
1,34	35°
1,54	50°
1,92	70°

Si le mécanisme de cette polymérisation est celui proposé, le degré de polymérisation limite ne dépend pas de la température de polymérisation mais de la quantité d'initiateur mise en jeu. Les masses moléculaires des polymères obtenues pour deux essais de polymérisation effectués en présence de concentrations d'initiateurs identiques et pour des températures différentes doivent être les mêmes. Cependant la constante de vitesse de propagation qui dépend de la température variera. En résumé les degrés de polymérisation limites seront les mêmes mais les temps nécessaires pour les atteindre seront différents (fig. 16).

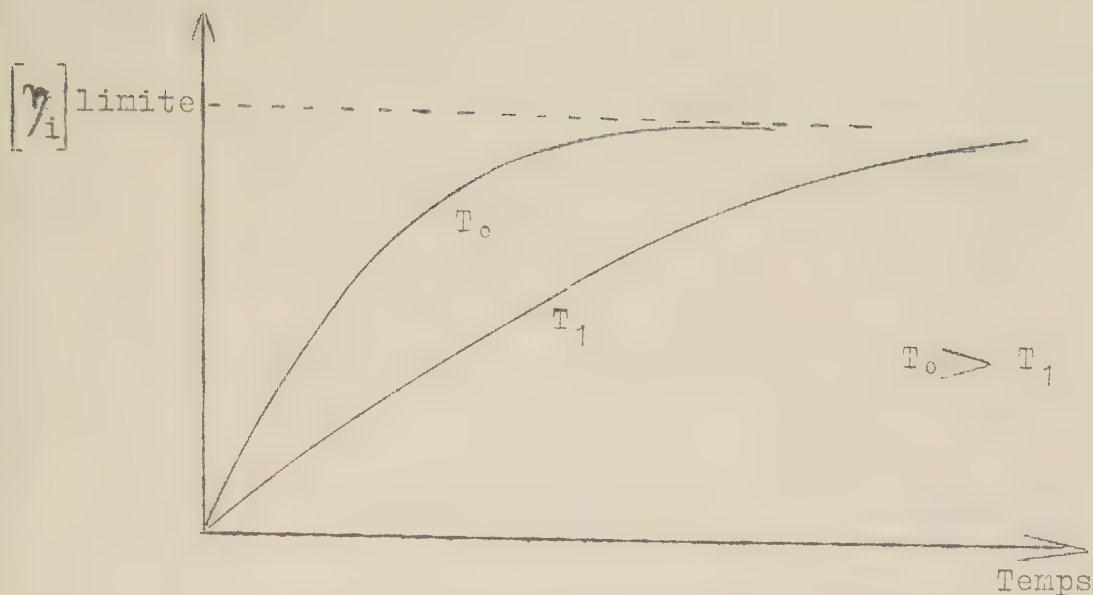


Figure 16

- Influence de la durée de réaction
sur le degré de polymérisation
et le taux de conversion -

. Degré de polymérisation

En vue d'examiner l'importance de la durée de polymérisation à température constante une série d'essais comparables ont été réalisés. De manière à éviter des variations de concentration de catalyseur pour les différents essais nous avons préparé une solution d'alpha alpha diméthyl propiolactone contenant 1 % en poids de triéthylamine anhydre et partagé cette solution en parts égales qui ont été polymérisées à la température de 60°.

Au bout de temps variables les polymères solides obtenus sont dissous dans l'acide trifluoroacétique et leurs viscosités dans ce solvant sont déterminées à 25°.

../..

Durée de polymérisation	Viscosité intrinsèque à 25° dans CF_3COOH
17 heures	1,22
64 heures	1,68
158 heures	1,89

• Taux de conversion en fonction du temps

Par polymérisation en masse il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles, en particulier parce que le polymère, de faible conductibilité calorifique, évacue difficilement les calories dégagées par la réaction. D'autre part, le polymère étant solide, l'élimination du monomère non transformé qui peut se polymériser ensuite, par exemple pendant le séchage à 100°, n'est pratiquement pas possible. Toutefois, nous donnons les courbes approchées que nous avons obtenues (fig. 17).

✕ Polymérisation en solution dans l'acétate d'éthyle de la diméthyl β propiolactone

Les β propiolactones sont susceptibles de se polymériser en présence de certains solvants dont la constitution sera examinée plus loin. En fait il ne s'agit pas d'une polymérisation en solution mais plutôt "en suspension" car le monomère et le catalyseur sont solubles dans le solvant considéré mais le polymère précipite dès qu'il se forme.

POLYMERISATION EN MASSE

60° C

Taux de conversion %

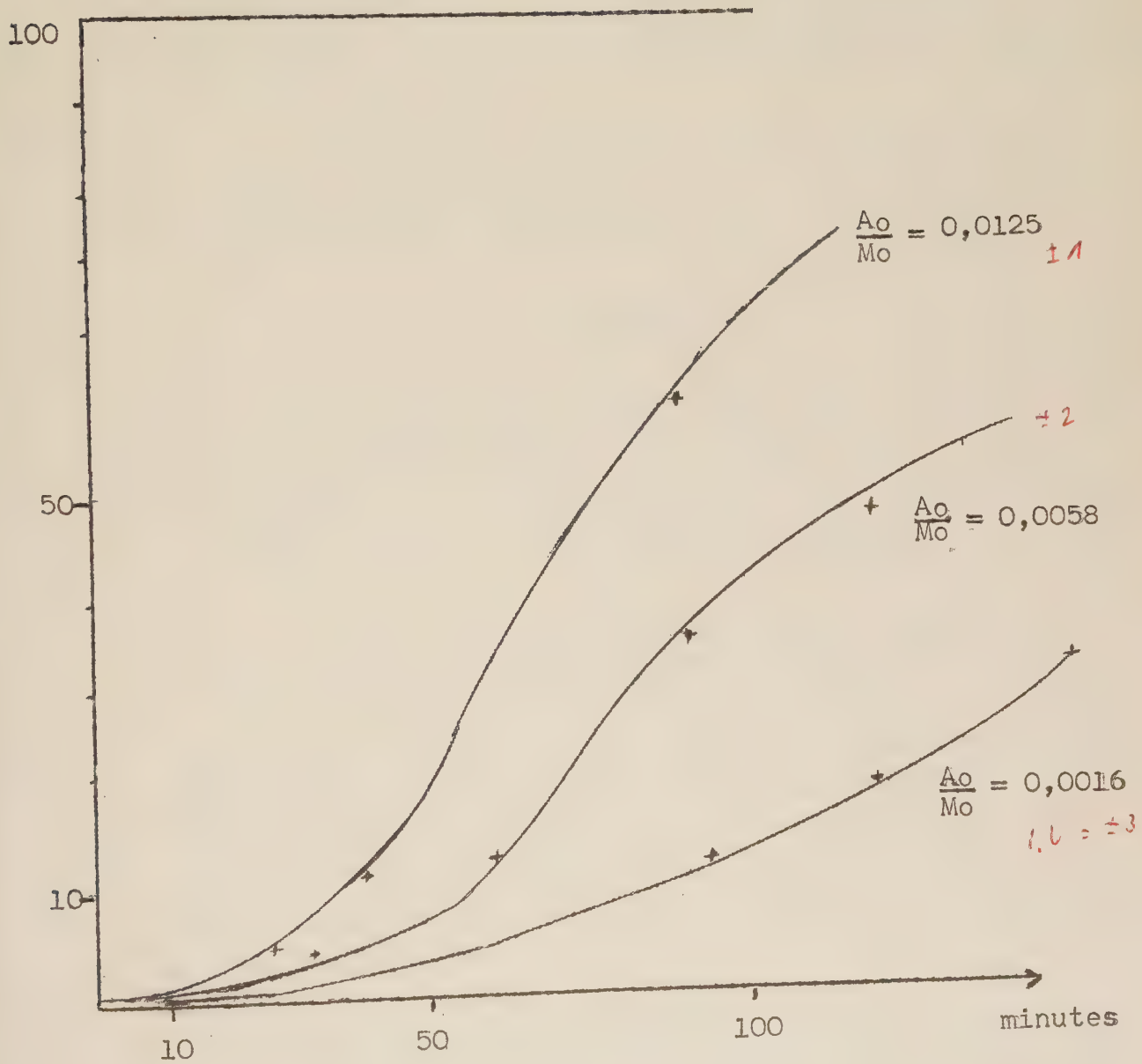


Figure 17

Cependant ce procédé permet :

- une meilleure évacuation des calories par l'intermédiaire du solvant.

- une récupération du polymère d'une part, du monomère et du catalyseur non encore transformé d'autre part, par simple filtration.

L'étude théorique examinée plus haut montre qu'il est nécessaire de déterminer expérimentalement la consommation du monomère et la consommation du catalyseur en fonction du temps.

Pour effectuer ces séries de mesures une technique de dosage du catalyseur et de détermination de la consommation du monomère a été mise au point.

- Catalyseur -

Le catalyseur employé pour cette série d'essais a été la triéthylamine anhydre (purifiée par double distillation sous pression atmosphérique $E_{760} = 88,5^\circ$ et conservée sur sodium). Ce composé ($pK_B = 3,3$) ne peut être dosé aisément par l'acide chlorhydrique.

Cette base peut cependant être dosée en milieu non aqueux, acide acétique par exemple (76, 77).

La méthode consiste à doser l'amine en milieu acide acétique concentré par l'acide perchlorique dans l'acide acétique. Les perchlorates d'amines étant peu solubles en milieu acide acétique concentré, lors du dosage par l'acide perchlorique, la basicité de l'amine est encore renforcée.

Le dosage peut être fait soit en présence de violet cristallisé qui vire du pourpre (milieu basique) au bleu-vert (milieu acide) (78) ou à l'aide d'un potentiomètre (79, 80).

Cependant le dosage du catalyseur doit s'effectuer en présence du monomère non transformé, du solvant de polymérisation et du solvant de lavage du polymère solide. Un certain nombre d'essais ont montré que le dosage est possible avec une précision supérieure à 1 % lorsque le solvant de lavage et de polymérisation est l'acétate d'éthyle (purifié par lavage avec une solution saturée de chlorure de calcium puis à l'eau, séché sur carbonate de potassium et distillé - $E_{760} = 77^\circ$).

Réactifs

- Violet de méthyle : solution à 0,2 g % dans chloro-benzène.
- Acide perchlorique 0,1 N.

8,5 cm³ d'une solution aqueuse d'acide perchlorique à 72 % sont dissous dans 20 cm³ d'anhydride acétique et 200 cm³ d'acide acétique glacial et la solution est complétée à 1000 cm³ par de l'acide acétique.

Le titrage de cet acide est fait à l'aide de carbonate de sodium anhydre R.P.

- Monomère -

Les méthodes chimiques de dosage de l'alpha alpha diméthyl bêta propiolactone par l'acide chlorhydrique, la soude ou le thiosulfate (proposé par W.P.TILER (31) pour la B propiolactone)



ont dû être abandonnées car la réaction d'ouverture du cycle lactonique est lente. Elles ne peuvent convenir à une étude cinétique. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode pondérale : le poids de polymère formé permet la détermination de la consommation de monomère

en fonction du temps.

Mode opératoire d'une étude cinétique

Une solution de triéthylamine en quantité connue (par pesée) dans l'acétate d'éthyle est versée en parts égales à l'aide d'une microburette dans des tubes à polymérisation tarés (fig. 18). Dans chacun de ces tubes on verse un volume égal de diméthyl béta propiolactone. Tous les tubes sauf un sont immédiatement plongés dans un bain d'huile maintenu à température constante. Un tube est conservé pour dosage immédiat et vérification de la quantité de triéthylamine mise en jeu.

Au bout de temps variables les tubes sont retirés du bain et le polymère filtré, lavé avec 20 cm³ d'acétate d'éthyle. On ajoute au filtrat 10 cm³ d'un mélange acide acétique (9 parts) anhydride acétique (1 part), 3 gouttes de la solution de violet cristallisé et le dosage du catalyseur est réalisé par l'acide perchlorique. Après séchage à 100°C les tubes à polymérisation contenant le polymère sont pesés à poids constants.

Résultats obtenus

Les courbes de la figure 19 représentent le taux de conversion en fonction du temps pour une température de polymérisation de 90° et pour diverses concentrations de catalyseur.

Les courbes de la figure 20 représentent la variation de la viscosité inhérente des polymères obtenus en fonction du temps de polymérisation à 90° pour diverses concentrations de catalyseur.

Les courbes de la figure 21 représentent le taux de conversion en fonction du temps pour diverses températures (80° - 90° - 100°) pour une concentration de catalyseur.



Tube a polymerisation

Figure 18.

POLYMERISATION EN SOLUTION

$M_0 = 5 \text{ mol/l}$

$T = 90^\circ$

conversion %

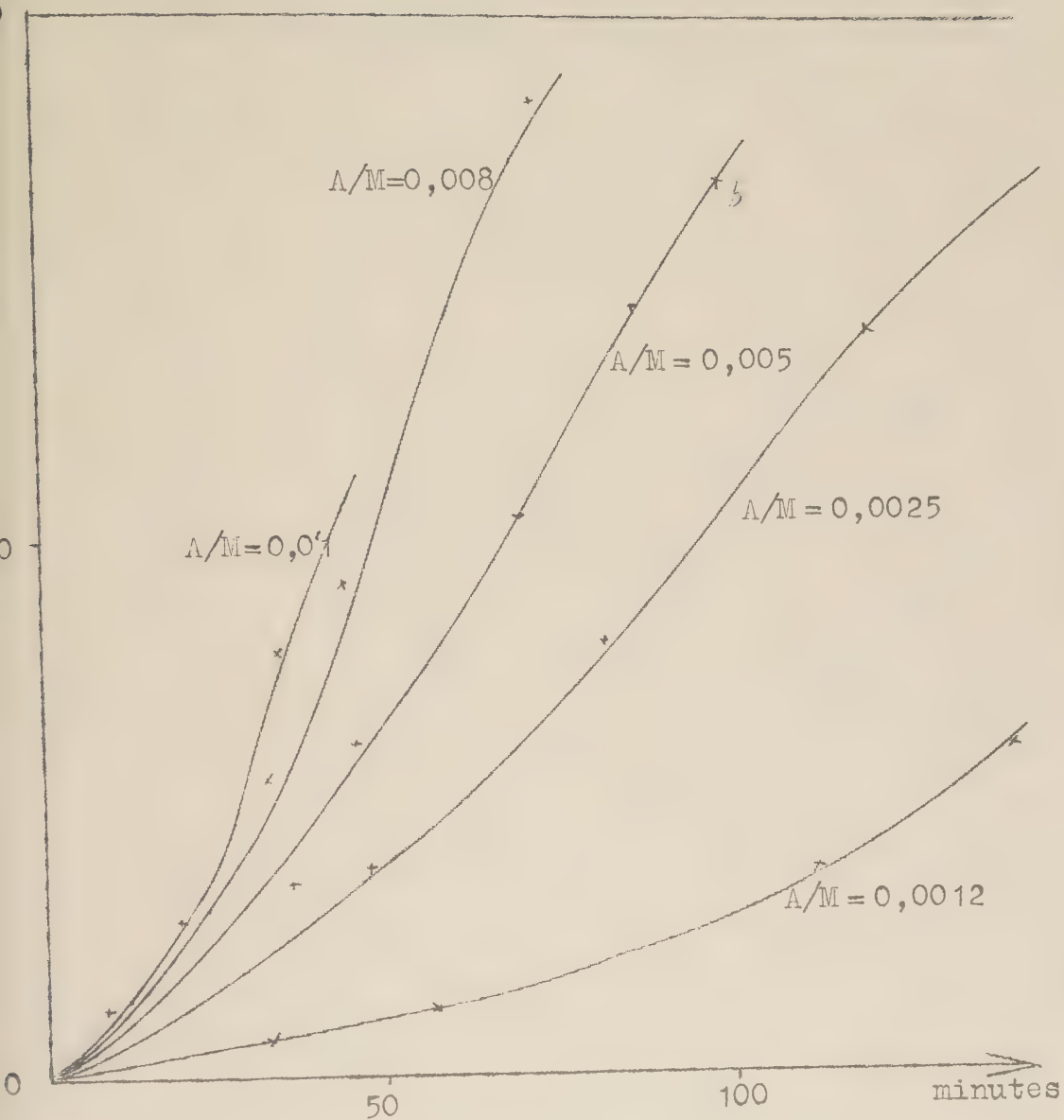


Figure 12

POLYMERISATION EN SOLUTION

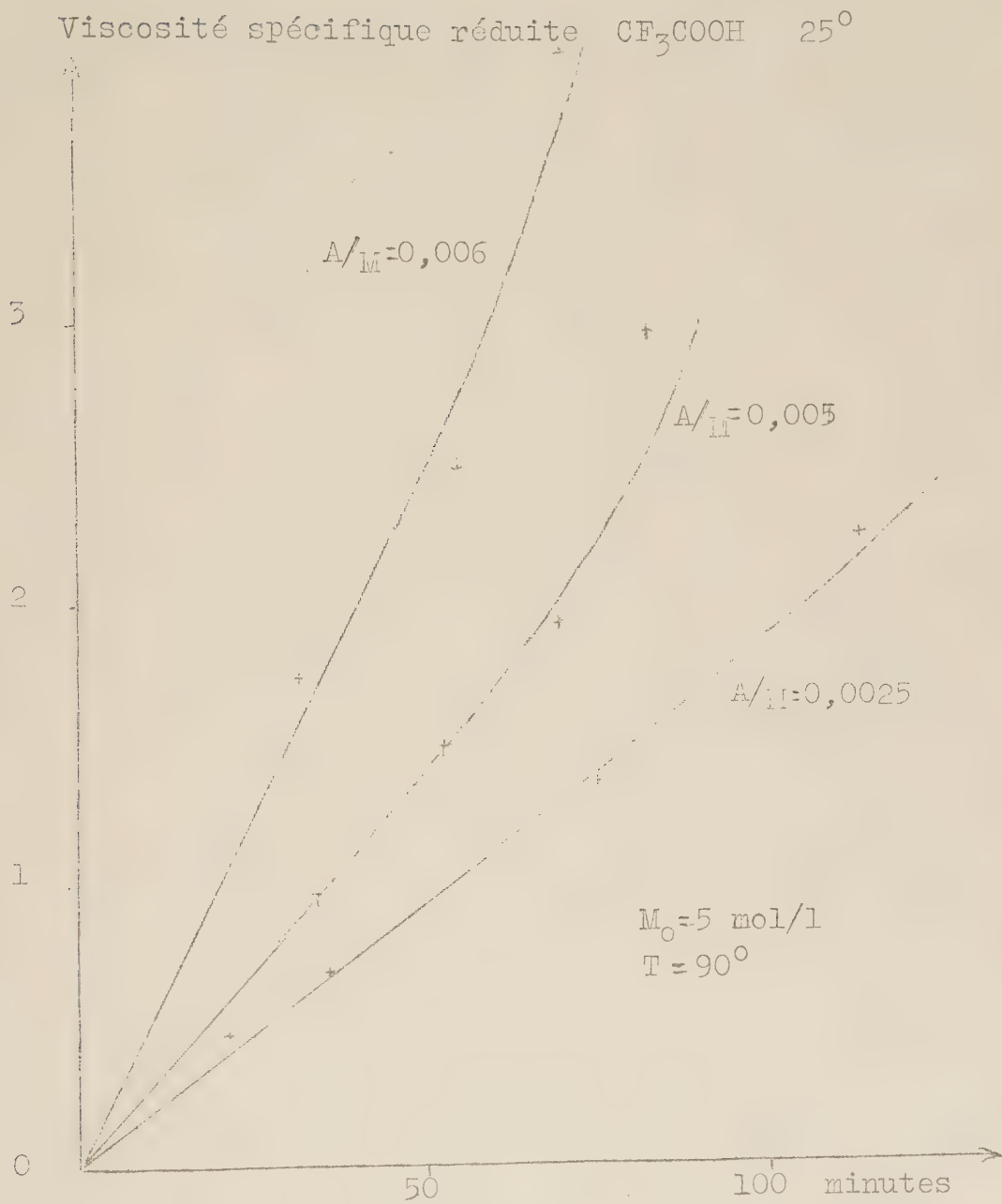


Figure 20

POLYMERISATION EN SOLUTION

Influence de la température

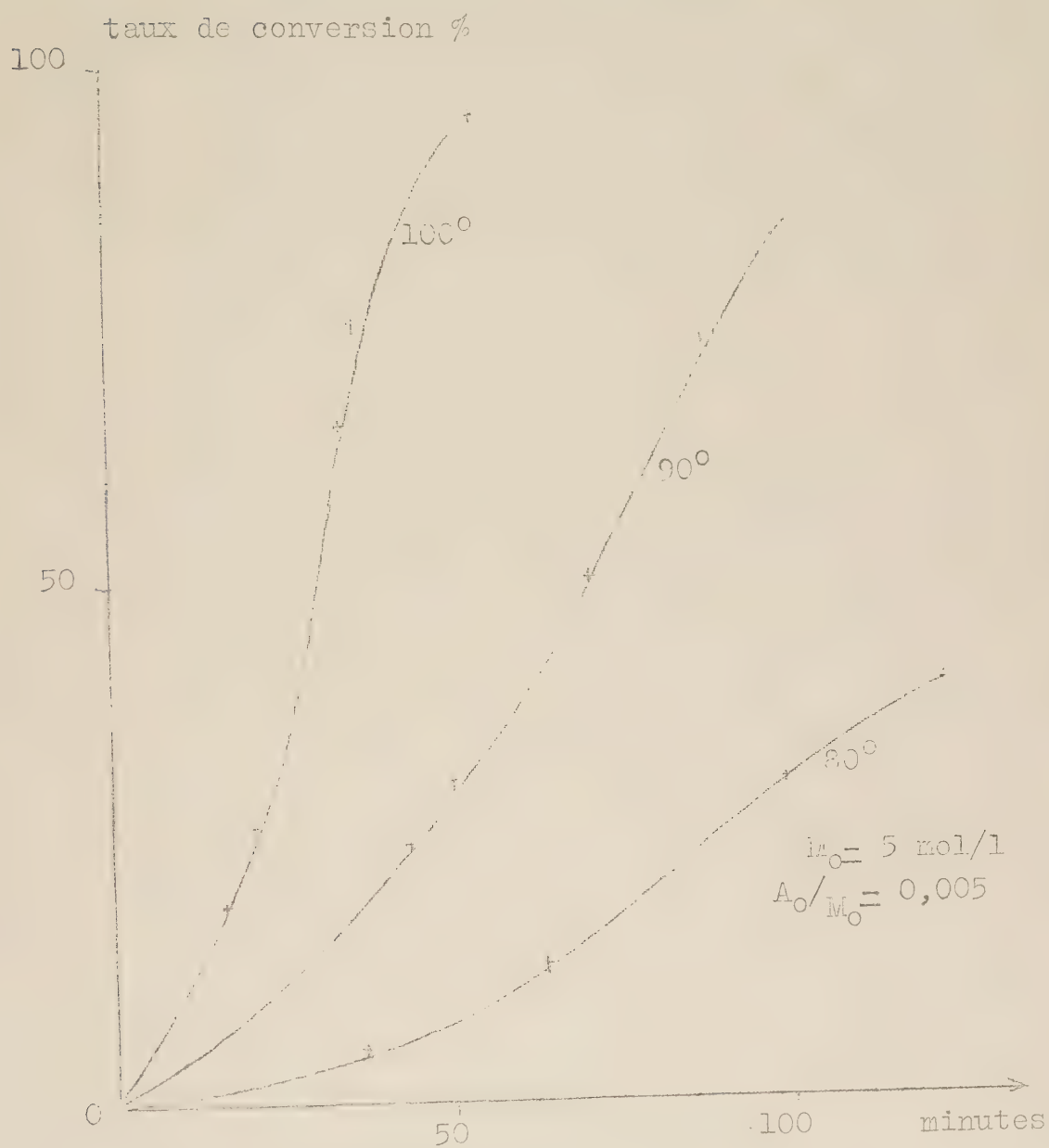


Figure 11

POLYMERISATION IN SOLUTION.

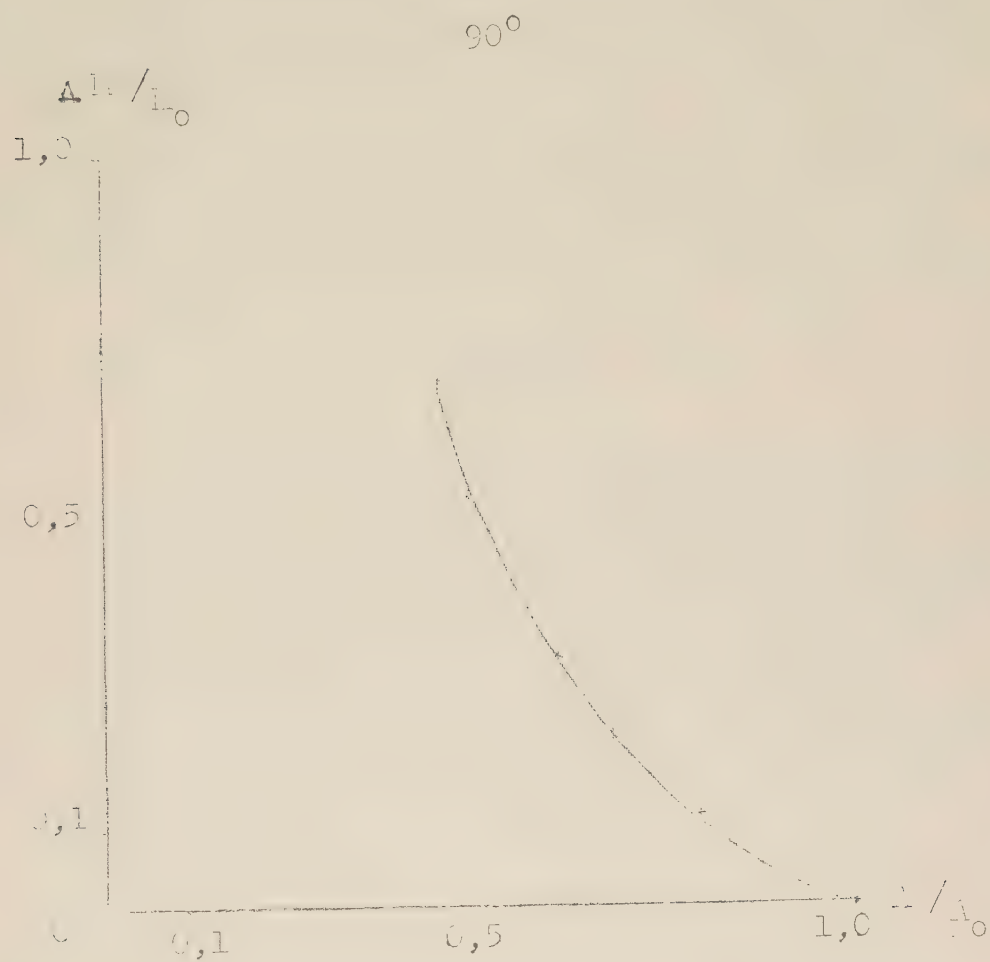


Figure 22

Les courbes de la figure 22 donnent la relation entre la consommation du monomère M et la consommation du catalyseur A pour diverses températures.

L'allure des courbes est bien celle prévue par la théorie (page 62). Ces résultats confirment donc l'hypothèse du mécanisme.

A l'aide des équations indiquées plus haut les constantes des réactions d'amorçage et de propagation à diverses températures ont été calculées.

Remarque

Cette étude permet de connaître les degrés de polymérisation moyen en nombre de chacun des polymères formés. En effet chaque chaîne contient une molécule de triéthylamine, par conséquent le quotient du nombre de molécules de monomère disparues sur le nombre de molécules de catalyseur consommées donne une valeur du degré de polymérisation moyen en nombre (figures 23 et 24).

POLYMERISATION EN SOLUTION

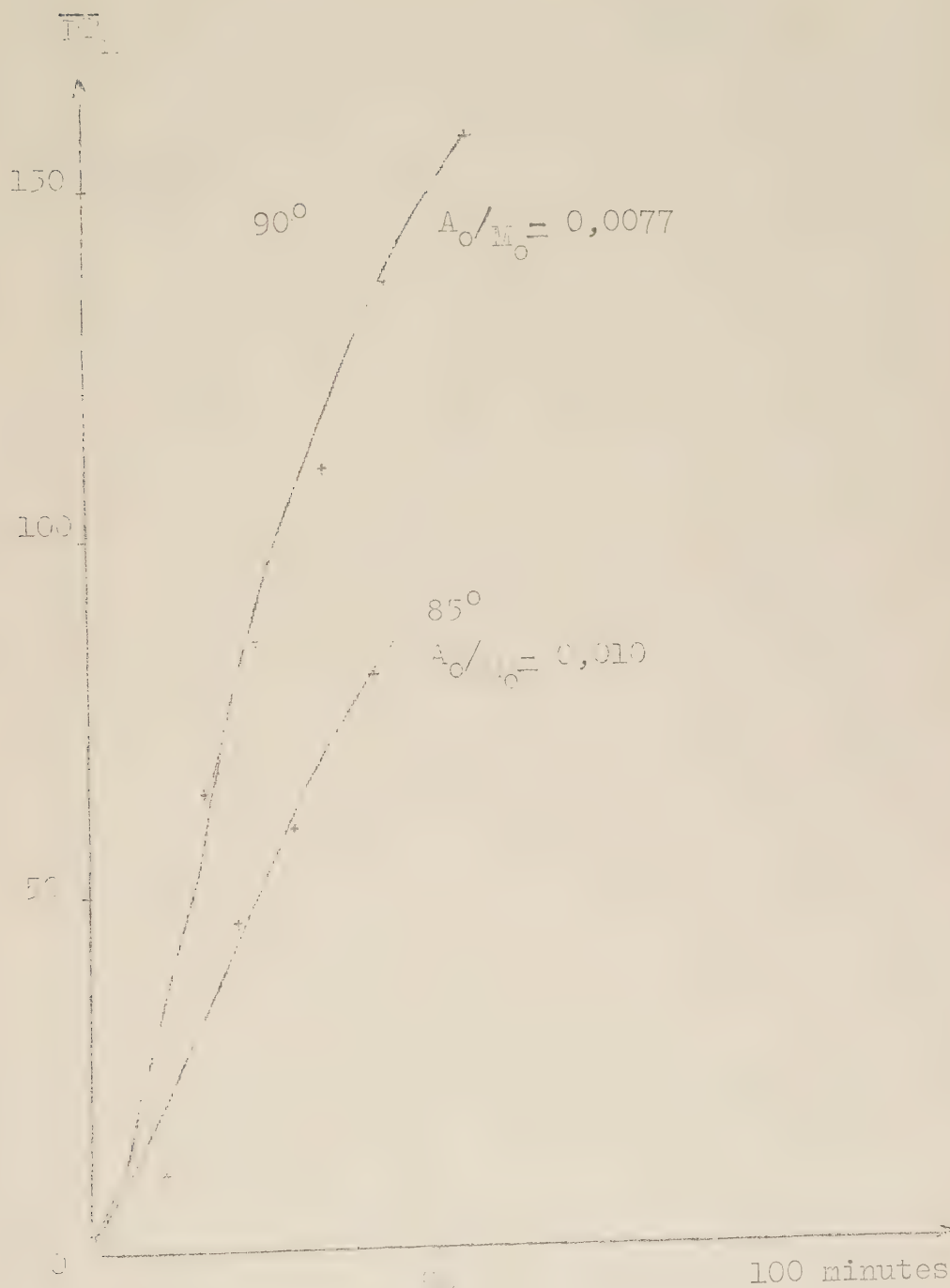


Figure 23

VISCOSITÉ INTRINSEQUE EN FONCTION DU
DEGRÉ DE POLYMERISATION $\overline{DP}_n$

25°
CF₃COOH

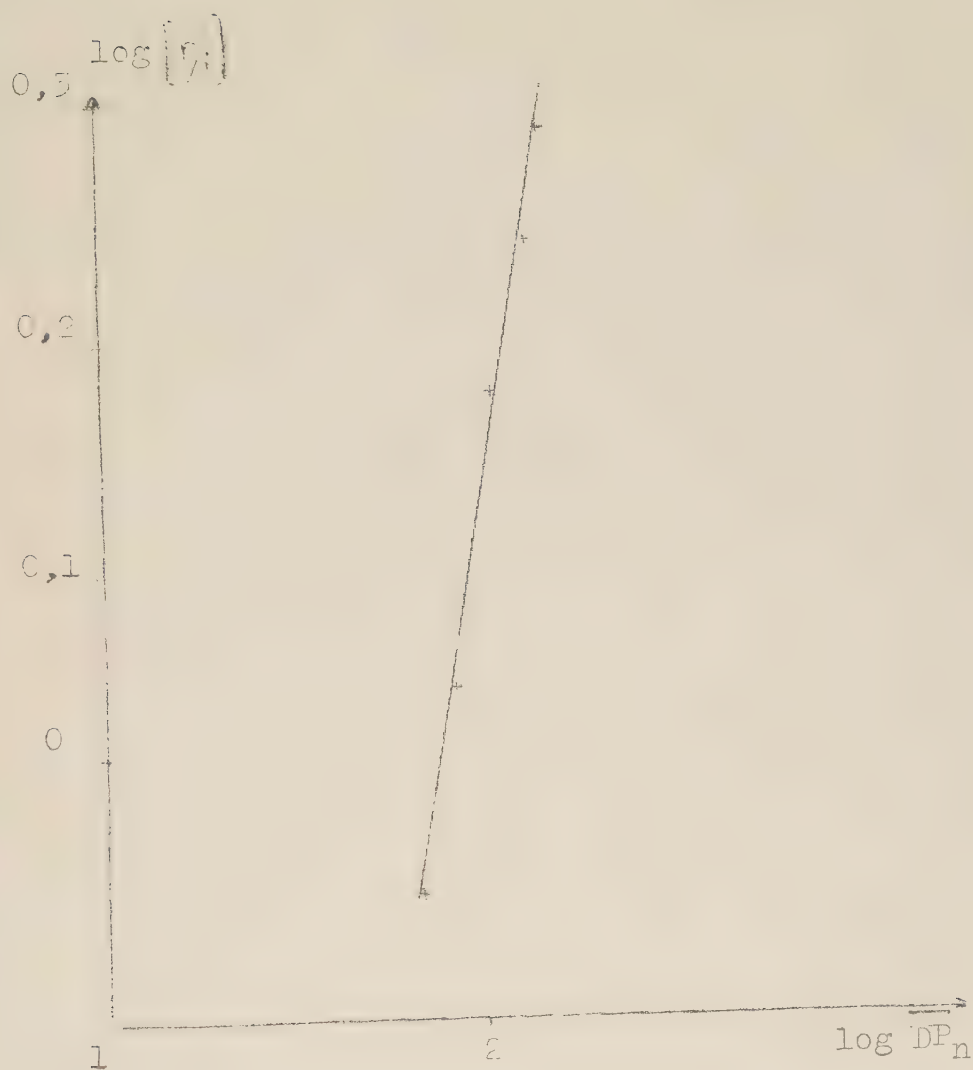


Figure 24

$T = 90^{\circ}$ $\Lambda_0 =$ $\frac{10,58}{400} \text{ mol/l}$	$t =$	14 mn	24 mn	34 mn	44 mn	55 mn
	$A / A_0 =$	0,78	0,64	0,58	0,50	0,47
	$\frac{[M_0 - M]}{[M_0]} =$	0,100	0,245	0,420	0,490	0,660
	$k_p / k_a =$	390	350	400	360	380
	$k_a \text{ (mol/l/s)}$	$69 \cdot 10^{-6}$	$62 \cdot 10^{-6}$	$80 \cdot 10^{-6}$	$81 \cdot 10^{-6}$	$86 \cdot 10^{-6}$
	$k_p \text{ (mol/l/s)}$	$25,9 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$28,8 \cdot 10^{-3}$	$30,4 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-3}$
	D.P. calculé	57	85	127	125	155

$$k_a = 79 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l/s} \quad k_p = 29,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l/s}$$

$T = 90^{\circ}$ $\Lambda_0 =$ $\frac{15,4}{400} \text{ mol/l}$	$t =$	16 mn	24 mn	34 mn	45 mn	57 mn
	$A / A_0 =$	0,80	0,66	0,59	0,48	0,45
	$\frac{[M_0 - M]}{[M_0]} =$	0,100	0,225	0,350	0,562	0,690
	$k_p / k_a =$	400	375	377	351	362
	$k_a \text{ (mol/l/s)}$	$68 \cdot 10^{-6}$	$63 \cdot 10^{-6}$	$66 \cdot 10^{-6}$	$84 \cdot 10^{-6}$	$84 \cdot 10^{-6}$
	$k_p \text{ (mol/l/s)}$	$25,3 \cdot 10^{-3}$	$23,5 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$31,3 \cdot 10^{-3}$	$31,3 \cdot 10^{-3}$
	D.P. calculé	64	85	111	139	162

$$k_a = 74 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l/s} \quad k_p = 27,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l/s}$$

2 - TECHNIQUES DE POLYMERISATION DES α α DIALCOYLS

3 PROPIOLACTONES

Les polymérisations peuvent être conduites de deux façons :

- . en masse
- . en présence d'un solvant

Pour effectuer la polymérisation en masse un ballon contenant le monomère et l'initiateur est plongé dans un bain d'huile maintenu à des températures constantes, comprises entre 50 et 100°. Au bout de quelques dizaines d'heures, (entre 20 et 100 heures), le ballon est retiré du bain et doit être cassé pour récupérer le polymère solide qui est alors fragmenté.

Remarque : La polymérisation se produit souvent avec augmentation de volume et provoque un éclatement du ballon de verre. Pour éviter ces accidents, le ballon est placé au préalable dans un sac de film en polytéréphtalate d'éthylène.

La purification du solide obtenu peut être réalisée par extraction au Soxhlet à l'aide d'un solvant du monomère et du catalyseur non transformé (et qui ne dissout pas le polymère) ou mieux par dissolution du polymère dans un solvant et reprécipitation. Cette dernière technique présente l'avantage de fournir le produit sous forme de fibres faciles à mettre en oeuvre. Après plusieurs lavages le polymère est filtré et séché dans une étuve à 120° sous un vide de trompe à eau.

Comme il a été indiqué, la polymérisation en masse conduit à des matières en blocs extrêmement durs dont le broyage est très pénible sinon impossible. On peut songer à récupérer le polymère par fusion, mais étant donné la faible conductibilité calorifique de la matière, il est nécessaire de chauffer celle-ci très longtemps à

une température notablement supérieure à son point de ramollissement. Il s'ensuit une certaine dégradation décelée par l'apparition d'une coloration plus ou moins intense.

Le seul moyen pratique de récupérer la matière est de briser le récipient en verre dans lequel on a effectué la réaction.

- Polymérisation en solution -

Si la polymérisation est effectuée en présence d'un solvant du monomère le produit final se présente à l'état pulvérulent, ou si le liquide choisi est solvant du polymère sous forme d'un collodion. La récupération du polymère ne présente alors aucune difficulté.

- Solvants utilisés -

Tous les solvants ne conviennent pas : ainsi les alcools, les cétones, ne permettent pas l'obtention de produits à degrés de polymérisation élevés. Par contre, les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou cyclaniques, leurs dérivés halogénés, les esters, les nitriles, donnent d'excellents résultats.

Dans ces conditions la durée de polymérisation bien que supérieure à celle que l'on observerait, toutes choses égales par ailleurs, en l'absence de solvant, est de l'ordre de quelques dizaines de minutes à 100°.

- Concentrations -

Il importe de rechercher un compromis entre la nécessité de diluer le monomère pour obtenir un polymère pulvérulent friable et la condition d'opérer à des concentrations suffisantes pour obtenir des degrés de polymérisation acceptables. Pratiquement les concentrations de monomères utilisées sont comprises entre 20 et 50 % (en volumes).

- Mode opératoire -

A la solution d' $\alpha\alpha$ diméthyl β propiolactone placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant relié à l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube desséchant à chlorure de calcium, est ajoutée une quantité de triéthylamine anhydre comme agent d'amorçage de l'ordre de 0,5 % en poids par rapport au monomère. Le mélange est alors chauffé quelques dizaines de minutes à 80 - 100°. Le polymère est ensuite récupéré par filtration sous vide, lavé puis séché durant 24 heures à la température ordinaire, puis une journée à 100° sous vide. Les viscosités spécifiques réduites à 0,25 g % des polymères ont été déterminées dans l'acide trifluoroacétique à 25,0°.

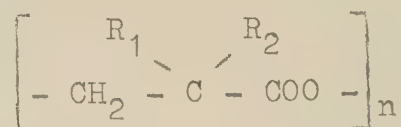
- Résultats obtenus -

SOLVANT EMPLOYE	CONCENTRATIONS EN VOLUME		TEMPÉ- RATURE EBULLI- TION	DURÉE mn	FUSION °	VISCO- SITE SPECI- FIQUE
	MONOMERE %	CATALYSEUR PAR RAPPORT AU VOLUME TOTAL %	Solvant pur °			
Propanol	50	1	97	10	225	0,48
Diéthyl cétone	20	1	102	10	223	0,40
Acétonitrile	20	0,6	81	12	236	2,1
Cyclohexane	50	0,6	81	30	228	2
Benzène	50	0,6	78	10	235	2,2
Toluène (⌘)	50	0,6	110 ⌘	12	235	2,5
Acétate d'éthyle	20	0,5	77	20	240	2,1
Acétate d'isopropyle	40	0,2	89	60	231	1,9
Acétate de butyle (⌘)	40	0,2	125 ⌘	120	235	1,7
Octane (⌘)	35	0,2	125 ⌘	240	240	4,1

⌘ Alors que les autres polymérisations en solution ont été conduites à reflux du mélange réactionnel, pour ces 3 solvants, le ballon de réaction a été plongé dans un bain d'huile maintenu à 90°.

3 - CARACTERISTIQUES DES POLYMERES OBTENUS

Selon les techniques décrites plus haut, les polymères suivants ont été préparés :



R ₁	R ₂	FUSION °
CH ₃	CH ₃	250
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	246
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	235
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$		260
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	177
CH ₃	C ₂ H ₅	122
CH ₃	C ₃ H ₇	80

Tous ces composés sont nouveaux à l'exception du premier (R₁ = R₂ = -CH₃). Les polymères préparés en masse constituent des blocs solides, très durs, blancs opaques, sauf dans le cas des lactones à fort encombrement stérique, ou comportant des motifs très dissymétriques. C'est le cas de l'homopolyester dérivé de la méthyl propyl lactone qui est transparent et qui permet l'obtention de corps directement transparents. Tous ces polymères sont très cristallins aux rayons X comme le montrent les clichés de diffraction (figures 25 à 32).



Figure 25
Polymere de diméthyl
propiolactone

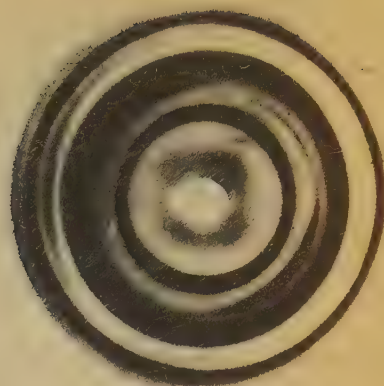


Figure 26
Polymere de diméthyl
propiolactone trempé

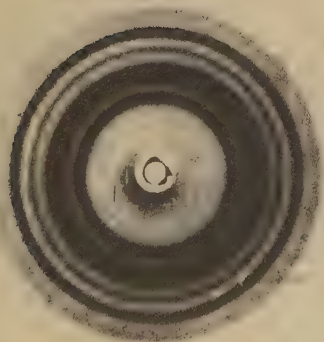


Figure 27
Polymere de diéthyl
propiolactone

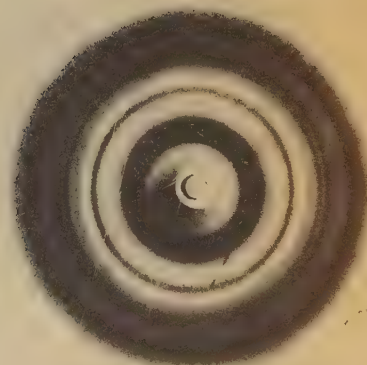


Figure 28
Polymere de dibutyl
propiolactone



Figure 29

Polymere de 2 oxa 4 spiro
3.5. nonanone

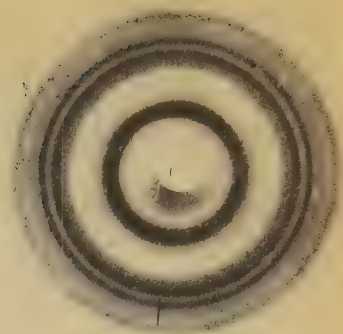


Figure 30

Polymere d éthyl butyl
propiolactone

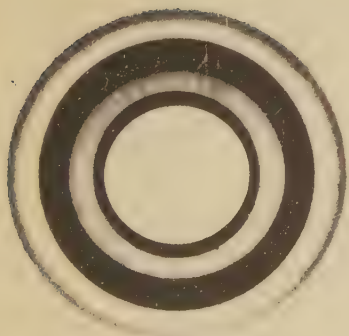


Figure 31

Polymere de méthyl éthyl
propiolactone

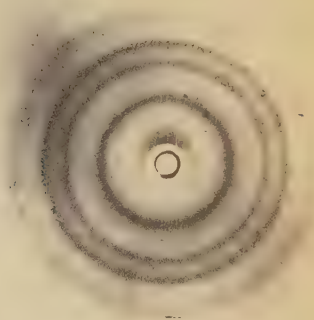


Figure 32

Polymere de méthyl propyl
propiolactone

Dans l'étude des propriétés de ces produits, nous examinerons successivement :

- a) La stabilité chimique et thermique.
- b) Fusion de ces polymères.
- c) Caractères de solubilité.

a) Stabilité des homopolyesters dérivés de propiolactones

Les polyesters préparés par condensation d'acide hydroxypivalique



possèdent une stabilité thermique et chimique assez exceptionnelle pour des polyesters aliphatiques.

Les polymères de propiolactones sont identiques à ces polyesters, à la nature des radicaux et aux extrémités près.

* Lorsque leur masse moléculaire est suffisamment élevée, ils possèdent donc une stabilité chimique et thermique très satisfaisante. Cette stabilité semble liée à l'absence d'atome d'hydrogène sur le carbone voisin du groupe - CO, qui rend impossible toute isomérisation acrylique. Quant à la stabilité à l'hydrolyse, elle semble également liée à la structure régulièrement ramifiée au voisinage de la fonction carbonyle.

* La résistance aux agents d'hydrolyse rapproche ces polyesters du polytéréphtalate d'éthylène, comme il est possible de s'en rendre compte d'après le tableau suivant (2, 82).

POLYESTER	MOLECULES % HYDROLYSEES APRES 16 h. DANS L'EAU A 100°	MOLECULES % SAPONIFIEES DANS SOUDE 0,1 N 100° - 5 h.
Acide hydroxyacétique (-OCH ₂ -CO-) _n	40	93,8
Acide hydroxyisobutyrique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (-\text{O}-\text{C}-\text{CO}-)_n \end{array}$		6 (soude 3N- 5 h)
Acide hydroxypivalique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}-)_n \end{array}$	0,045	4,8
Polysuccinate d'éthylène (-OCH ₂ CH ₂ -OCOCH ₂ -CH ₂ -CO-) _n	1,5	58,5
Polytéréphtalate d'éthylène $(-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n$		2,1
Dérivé d'éthyl butyl propiolactone $(-\text{OCH}_2-\text{C}-\text{CO}-)_n$ $\begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	0	≤ 0,02

- Résistance aux acides -

L'acide bromhydrique à 62 % à reflux durant 8 heures ne modifie pas les polymères. L'acide trifluoroacétique (solvant de ces polymères) à la température ordinaire, ne produit aucune diminution de masse moléculaire

après 10 jours de contact.

La potasse alcoolique à reflux saponifie le polymère, c'est par conséquent un moyen de récupérer le monomère à partir de résidus de polymères. Par contre, à la différence du polytéréphtalate d'éthylène qui est dégradé par l'hydrazine à 10 % en solution butanolique à 100° en 5 minutes, la polydiméthyl propiolactone n'est pratiquement pas attaquée au bout d'une heure, dans les mêmes conditions (83).

La stabilité thermique de ces polyesters a été mesurée par perte de poids et variation de viscosité.

POLYMERE	PERTE DE POIDS %	VISCOSITE INITIALE DU POLYMERE x	VISCOSITE APRES CHAUFFAGE DU POLYMERE 1 h. à 280°
$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$ $(-\text{OCH}_2 - \text{C} - \text{CO}-)$	0,5 0,3	2,50 1,45	2,25 1,40
$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$ 30% $(-\text{OCH}_2 - \text{C} - \text{CO}-)$	1,7	1,77	1,72
$\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5$ 70% $(-\text{OCH}_2 - \text{C} - \text{CO}-)$			
$\text{CH}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_7$ $(-\text{OCH}_2 - \text{O} - \text{CO}-)_n$	0,6		

x Viscosité spécifique réduite à 0,25 % dans acide trifluoroacétique à 25,0° :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

(Viscosité spécifique ou nombre viscosimétrique)

Les polymères maintenus ainsi à 280° 60 minutes dans une atmosphère d'azote R (débarrassé d'oxygène) ne présentent pas de jaunissement notable.

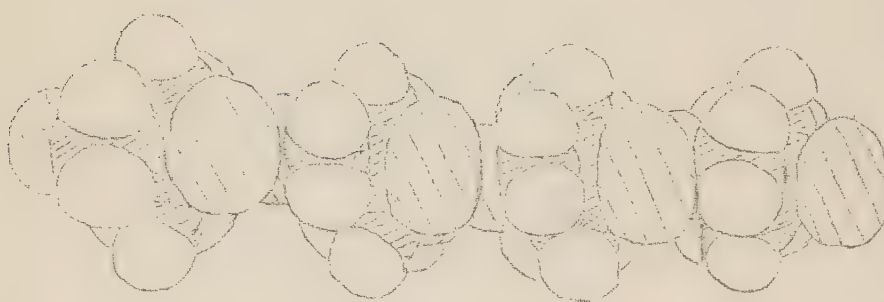
b) Fusion des homopolysters dérivés de propiolactones

Tous les polysters pour lesquels R₁ est identique à R₂ ont des points de fusion très voisins, même s'ils possèdent des groupements latéraux très encombrants comme la dibutyl propiolactone (figures 33, 34 et 35).

Dans le cas de polysters pour lesquels R₁ et R₂ sont différents, la température de fusion diminue lorsque la dissymétrie du motif augmente. C'est ainsi que pour des composés très dissymétriques comme la méthyl propyl propiolactone, la température de fusion du polymère est très abaissée. Il est intéressant de comparer d'autre part la température de fusion du polyester dérivé de la pivalolactone à celle de polymères de structure voisine, pour des masses moléculaires comparables.

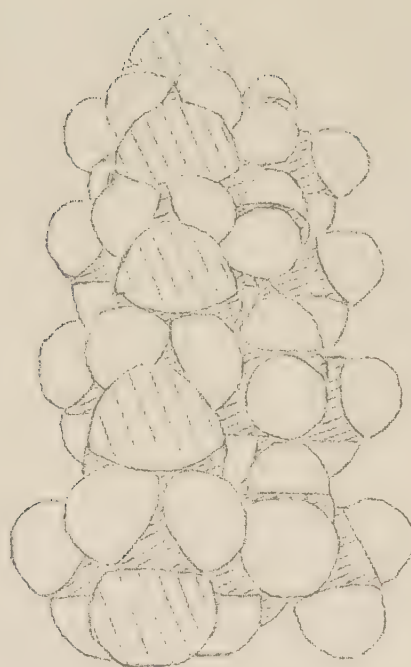
MOTIF	NOM	FUSION °
$- \text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} -$	Polymère dérivé de propiolactone (51)	86
$- \text{OCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO}$	Polymère dérivé de pivalolactone	250
$- \text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Polydiméthyl oxabutène (84)	47
$- \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CO}$	Polymère dérivé d'isovaléro- lactone (51, 54)	< 80

Modele moléculaire du polymere dérivé
de 1', α diméthyl β propiolactone.



○ : hydrogene
 ⊗ : carbone
 ⊙ : oxygene

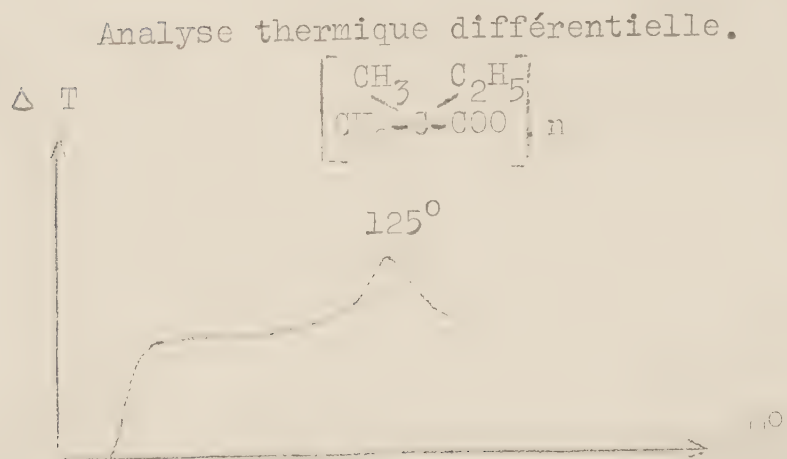
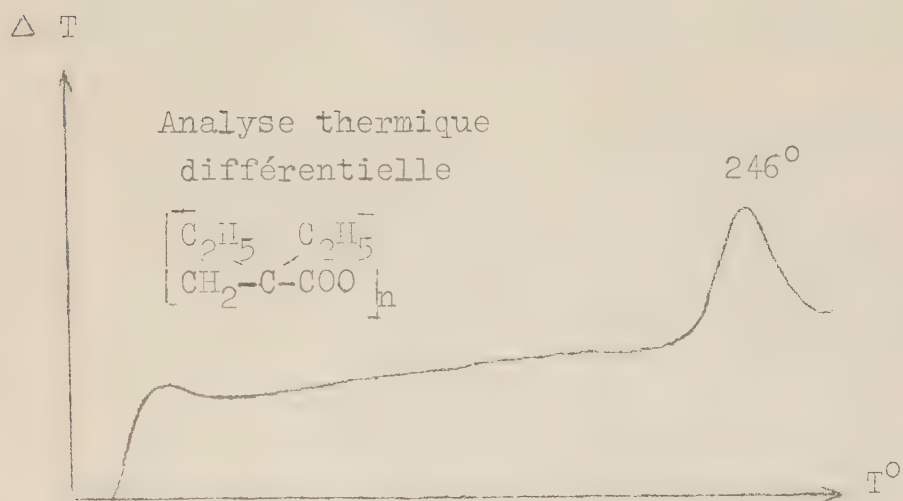
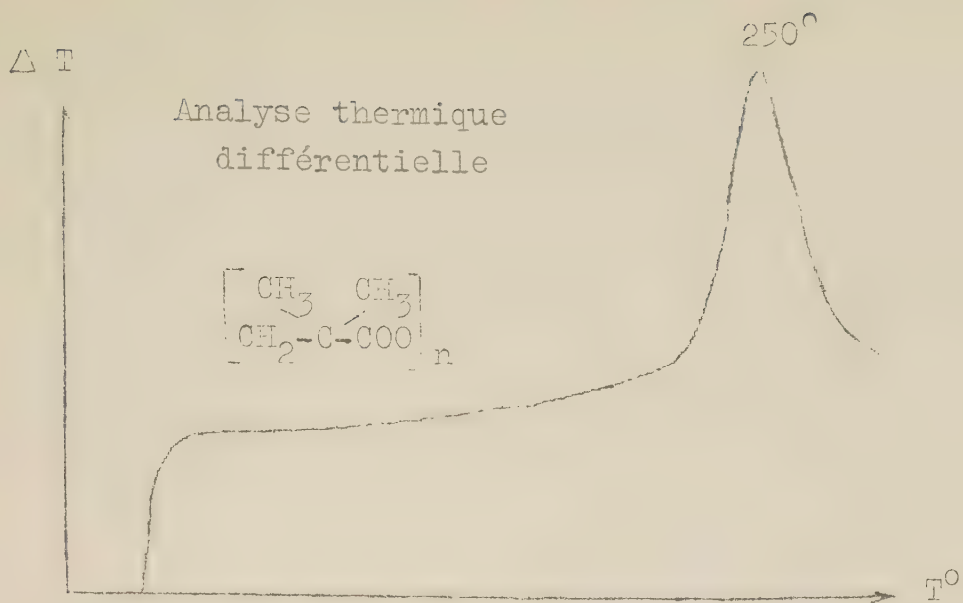
Figure 30.



Modele moléculaire du polymere dérivé
de l' α méthyl α propyl β propiolactone

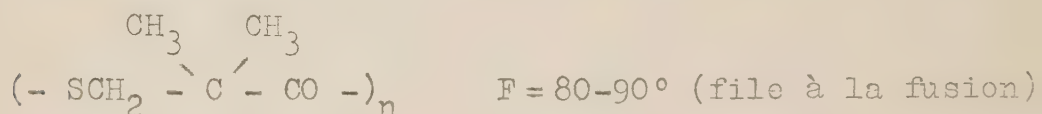
○ : hydrogene
 ⊗ : carbone
 ⊙ : oxygene

Figure 34.



L'association du groupe carbonyle $-CO-$ avec un atome de carbone disubstitué en α apparaît comme une condition nécessaire pour que la température de fusion du polymère soit élevée. Le remplacement du groupe carbonyle $-CO-$ par un chaînon méthylène $-CH_2-$ aussi bien que la suppression des substituants sur l'atome de carbone situé en α de ce groupe, ou leur déplacement en β , suffit à ramener cette température de fusion en-dessous de 100° .

Certaines lactones substituées sur le cycle ont été préparées afin de voir l'évolution de la température de fusion des polymères. C'est le cas de la thiopivalolactone dont le polymère fond vers $80-90^\circ$.



Ces résultats montrent l'importance

- de la substitution en α du groupement carbonyle
- et de la présence d'un groupement $-O-$ éther sur la température de fusion et la stabilité de ces polymères.

c) Solubilité

D'une façon générale ces polyesters sont solubles dans un mélange à 80 parties de chlorure de méthylène et 20 parties en volume d'acide trifluoroacétique. Cependant certains de ces composés ont des comportements spéciaux, ainsi :

- le polymère dérivé de diméthyl propiolactone est soluble dans un mélange de trichloréthylène et d'acide trifluoroacétique (80-20) alors que la poly diéthyl propiolactone ne l'est pas.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**"Détermination du taux de cristallinité
des polymères par résonance magnétique
nucléaire".**

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Mai 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

